PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22. 8. November 1906. 7. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 23 am 8. November 1906.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. S. 809.

W. Voigt, Über eine Fundamentalfrage der Elektrooptik. S. 811.

M. Levin, Einige Eigenschaften des Aktiniums. S. 812.

J. G. Davidson, Bemerkungen über die Ionisierung von Gasen und Salzdämpfen. — Die Wirkung glühender Elektroden. S. 815.

A. H. Bucherer, Über das Feld gleichförmig rotierender geladener Körper. S. 820.

H. Schaeffer, Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln. S. 822.

B. Weinberg, Über die theoretische Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen. S. 831.

P. Rohland, Ein Hinweis auf eine Deutung des Dulong-Petitschen Gesetzes. S. 832.

Thorkell Thorkelsson, Die Ionisation in Gasen vermittels eines ungeeichten Elektroskops bestimmt. S. 834.

Vorträge und Diskussionen der 78. Naturforscherversammlung zu Stuttgart:

J. Precht, Strahlungsenergie von Radium. S. 836.

R. Börnstein, Die halbtägigen Schwankungen der Temperatur und des Luftdrucks. S. 836.

Besprechungen:

Berichte des ersten Internationalen Kongresses zum Studium der Radiologie und Ionisation in Lüttich. September 1905. S. 837.

F. de Montessus de Ballore, Die Erdbeben. S. 837.

J. L. Lagrange, Über die Lösung der unbestimmten Probleme zweiten Grades. (1768.) S. 838.

E. Sommerfeldt, Geometrische Kristallographie. S. 838.

Sitzungsberichte der Berliner mathematischen Gesellschaft. III. S. 838.

L. Heffter u. C. Koehler, Lehrbuch der analytischen Geometrie. I. S. 838.

E. Kempke, Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Sitzen und Beleuchten. S. 839.

E. Sedlaczek, Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. S. 839.

J. Meyer, Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. S. 839.

A. Garbasso, Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. S. 839.

D. Mazzotto, Drahtlose Telegraphie und Telephonie. S. 840.

Berichtigung. S. 840.

Personalien. S. 840.

Gesuche. S. 840.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens.

Von Wilhelm Lohmann.

Das Rowland-Gitter, besonders von Runge und Paschen[1]) benutzt, erlaubt auf einer photographischen Aufnahme für bestimmte Verhältnisse des Magnetfeldes und der Lichtquelle das Zeeman-Phänomen zu untersuchen. Andere Apparate stärkerer Dispersion gestatten schon bei schwächeren Magnetfeldern die Untersuchung zu beginnen und feinere Einzelheiten zu erkennen. Das Stufengitter nimmt unter diesen Apparaten infolge der beträchtlichen Lichtstärke und der direkten Wiedergabe des Zerfalls eine hervorragende Stelle ein.

Auf die freundliche Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Prof. Dr. E. Dorn unternahm ich mit dem Stufengitter Untersuchungen über das Zeeman-Phänomen anzustellen. Die vorliegenden Mitteilungen mögen einen kurzen Überblick über die erhaltenen Resultate geben, wobei bezüglich einer eingehenden Behandlung auf eine spätere Veröffentlichung hingewiesen werden mag.

Zur Untersuchung gelangten die Hauptlinien der Spektra von Natrium, Quecksilber, Helium, Neon und Krypton.

Sämtliche Linien wurden photographisch aufgenommen.

Durch die Herstellung einer Lichtquelle, welche die Natriumlinien scharf und einfach bot, gelang es, im Stufengitter den Zerfall der D-Linien bereits bei einer Feldstärke von 5500 Gauß in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Runge und Paschen zu erhalten. D_1 lieferte bei der Beobachtung senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien das bekannte Cornusche Quartett, D_2 das Sextett. Parallel zu den Kraftlinien ergibt D_1 das zirkularpolarisierte Dublett, D_2 ein Quartett, wie es nach den Erscheinungen bei senkrechter Beobachtung zu erwarten war. Die Trennungen der Komponenten in beiden Richtungen sind quantitativ gleich. Eine weitere Aufspaltung in höheren Feldern — bis zu 20000 Gauß — trat nicht ein, so daß die bisher gefundenen Auflösungen wohl als endgültig anzusehen sind. Bei einer scharfen Selbstumkehr der Natriumlinien verdoppelte sich entsprechend die Zahl der Komponenten.

Ohne Magnetfeld wurde wiederum die Einfachheit der D-Linien bestätigt. Alle entgegenstehenden Ansichten sind durch die außerordentlich leichte Selbstumkehr der Linien bedingt.

Von den Quecksilberlinien lieferte die grüne Linie ($\lambda = 5461$) ein Nonett, die blaue ($\lambda = 4359$) ein Sextett. Die gelben Linien ($\lambda = 5790$ und $\lambda = 5769$) geben in schwachen Feldern normale Tripletts. Jedoch löst sich das Triplett von $\lambda = 5769$ bei einer Steigerung der Feldstärke auf ca. 20000 Gauß zu einem Nonett. Dieser Zerfall ist von Runge und

1) C. Runge u. F. Paschen, Abhandlungen der Berliner Akademie. 1902. Anhang, Abh. I. Sitzungsberichte der Berliner Akademie. 1902. S. 380—386, 720—730.

Paschen nicht mehr erhalten. Dagegen fiel bereits den Beobachtern eine Abweichung der Trennung dieser Linie von der sonst herrschenden Gesetzmäßigkeit auf, welche über die Beobachtungsfehler hinausgeht. Mit dieser Trennung tritt zum ersten Male eine neue Art der Intensitätsverteilung unter den Komponenten hervor, welche vor allem einer Anzahl von Linien des Neonspektrums eigentümlich ist. Der Unterschied dieses Nonetts (Fig. 2) von dem der grünen Linie (Fig. 1) ist ersichtlich. Während bei $\lambda = 5461$ die stärkeren von den senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Komponenten der ursprünglichen Linie am nächsten liegen, so findet bei diesem neuen Nonett das Umgekehrte statt. Der Betrag der Abstände der Komponenten der gelben Linien entspricht den Messungen von Runge und Paschen.

Fig. 1. *Hg* : $\lambda = 5461$.

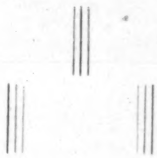


Fig. 2. *Hg* : $\lambda = 5769$.

Die Heliumlinien, $\lambda = 6678$, $\lambda = 5048$, $\lambda = 5016$, $\lambda = 4922$ und $\lambda = 4713$ (Hauptlinie) ergeben normale Tripletts, ebenso wie die Hauptlinien der gelben ($\lambda = 5876$) und violetten ($\lambda = 4472$) Doppellinie. Hier jedoch komplizieren sich die Erscheinungen dadurch, daß neben dem Vorhandensein des Haupttrabanten ein weiterer Trabant in Frage kommt, welcher sich an die Hauptlinie nach der Seite der größeren Wellenlängen eng anschließt. Vermutungen über eine komplexe Struktur der gelben Heliumlinie sind neuerdings bereits von Nutting[1]) und Lord Rayleigh[2]) ausgesprochen, denen es jedoch vermittels eines Interferometers nach Fabry und Perot nicht gelang, die Struktur zu lösen. Auch mit dem Stufengitter kann eine Trennung nicht direkt wahrgenommen werden. Der Haupttrabant der gelben Linie liefert im Magnetfelde wahrscheinlich ein Oktett, der neue Trabant ein Septett, welches mit dem von Becquerel und Deslandres[3]) im Eisenspektrum gefundenen Quintett im Zusammenhang zu stehen scheint. Die violette Heliumlinie ($\lambda = 4472$) gehört der gleichen Serie wie die gelbe an. Der Zerfall des Haupttrabanten entspricht dem der gelben Linie und auch bezüglich der Hauptlinien ergibt sich die Bestätigung des Seriengesetzes. Sehr sonderbar ist es, daß der Zerfall, in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt, für alle untersuchten Heliumlinien nahezu gleich ist und daß sich, obwohl nur Serienlinien vorliegen, in der Hauptsache ein normaler Zerfall in Tripletts ergeben hat. Die quantitativen Ergebnisse bei der Untersuchung von $\lambda = 6678$, $\lambda = 5876$ und $\lambda = 5016$ weichen von den Beobachtungen von Gray, Stewart, Houstoun und McQuistan[1]) in einer Weise ab, welche die Richtigkeit jener Beobachtungen in Zweifel stellen.

Überraschung bringt die Untersuchung des Neonspektrums. Das von mir nach dem Verfahren der Herren Dr. R. Schmidt und Dr. Valentiner[2]) hergestellte Neon weist von den Angaben Balys[3]) über die Neonlinien einige bemerkenswerte Abweichungen auf. Zunächst konnte durch die Untersuchung des Zeeman-Phänomens festgestellt werden, daß die bei $\lambda = 6678$ gelegene Linie, welche sowohl von Liveing und Dewar[4]) als auch von Baly dem Helium zugeschrieben wurde, dem Neon angehört. Im Stufengitter konnten vermittels eines Vergleichprismas beide Linien gleichzeitig gesehen und deutlich unterschieden werden. Die Linie $\lambda = 6328,38$ nach Baly war an jener Stelle nicht zu finden. Dagegen fand ich mit einem Steinheilschen Spektralapparat eine sehr starke Linie bei etwa $\lambda = 6335$, deren Lage Herr Professor Dorn mit einem Apparat stärkerer Dispersion zu $\lambda = 6335,05$ feststellte. Die Beobachtungen im Stufengitter geben zu der Annahme einer grünen Doppellinie $\lambda = 5400,77$ und $\lambda = 5400,50$ keinen Anhalt. Die Neonlinien haben sämtlich einfache Struktur, jede Komplikation ist ausgeschlossen.

Die Erscheinungen im Magnetfelde sind von außergewöhnlicher Mannigfaltigkeit. Die folgende Tabelle bietet den qualitativen Zerfall der untersuchten Linien senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien.

Da Serienlinien in einem so engen Spektralbereich, wie ihn der beobachtete bietet, gewöhnlich nicht vorliegen, so ist von vornherein nicht zu erwarten, daß Übereinstimmungen des Zerfalls bei den komplizierten Typen stattfinden. Tatsächlich kommen unter den Trennungen in 6, 9 und 12 Linien keine Wiederholungen desselben Typus vor. Die Linien zerfallen sämtlich in quantitativ anderer Weise. Wohl aber hätte für die Tripletts in Analogie mit dem Quecksilberspektrum ein gleicher Zerfall vermutet werden können. Das trifft nicht zu. Nur zwei Paare haben, in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt, gleiche Tren-

1) Astroph. Journ. **23**, 64—78, 1906.
2) Phil. Mag. (6), 11, 685—703, 1906.
3) Compt. Rend. **127**, 18—24, 1898.

1) Proc. Roy. Soc. **72**, 16—21, 1904.
2) Ann. d. Phys. (4) **18**, 187—197, 1905.
3) Phil. Trans. A. **202**, 183—232, 1904.
4) Proc. Roy. Soc. **67**, 467—477, 1901.

λ in A.E.	Anzahl der Komponenten	Intensitätsverhältnisse der Nonetts
5401	3	
5852,65	3	
5882,04	9	invers
5944,91	12	
5975,78	9	invers
6030,20	6	
6074,52	3	
6096,37	9	normal
6143,28	12	
6163,79	3	
6217,50	9	invers
6266,66	3	
6304,99	9	normal
6335	12	
6383,15	6	
6402,40	15	
6506,72	9	normal
6533,10	3	
6599,16	6	
6678	9	invers
6717,20	3	

nung, die übrigen stehen vereinzelt da. Ein Fundamentalabstand wie bei den Quecksilberlinien ist hier nicht aufzustellen. Bemerkenswert ist aber, daß unter dem Zerfall der untersuchten Neonlinien durchaus keine Abweichung vom normalen Verhalten hervortritt. Die beobachteten Typen sind aus dem normalen Triplett abzuleiten, indem jede Linie des Tripletts in 2, 3, 4 oder 5 Komponenten zerfallen kann. Bei der Beobachtung parallel zu den Kraftlinien konnte nachgewiesen werden, daß die hier auftretenden Dublettgruppen denen bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien qualitativ wie quantitativ vollkommen entsprechen.

Von den Kryptonlinien konnten die gelbe ($\lambda = 5871,12$) und die grüne ($\lambda = 5570,5$) photographisch fixiert werden. Der Zerfall liefert Tripletts, deren Trennungen mit den oben erwähnten beiden Paaren der Neonlinien übereinstimmen.

Xenon ist zur Beobachtung ungeeignet. Bei vielen weiteren Neonlinien, Linien des ersten wie des zweiten Kryptonspektrums, zeigte Okularbeobachtung eine Andeutung, daß auch bei diesen Linien komplizierte Trennungen vorliegen. Wegen Lichtschwäche läßt aber weder das Auge noch die photographische Aufnahme weiteres erkennen.

Als die Hauptresultate dieser Arbeit sind vor allem neben den spektroskopischen Ergebnissen die Trennungen der Helium- und Neonlinien von besonderer Wichtigkeit. Den bisherigen Untersuchungen des Zeeman-Phänomens wird neues reichliches Material hinzugefügt. Zwölffache Trennungen wie auch der fünfzehnfache Zerfall sind neu. Runge und Paschen finden im Quecksilberspektrum dreizehn- und vierzehnfache Trennungen, die vielleicht zu reduzieren sein werden. Das Nonett mit inverser Intensität ist bisher noch nicht beobachtet.

Anlaß zu Überlegungen gibt das Verhalten der gelben Quecksilberlinie ($\lambda = 5769$). Als isolierte, d. h. nicht zu einer Serie gehörende Linie hat sie, abweichend von der gewöhnlichen Annahme, einen komplizierten Zerfall ergeben. Die Annahme des normalen Verhaltens der isolierten Linien trifft also nicht zu, oder aber $\lambda = 5769$ muß einer neuen Serie zugeordnet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Dorn bin ich zu großem Danke verpflichtet für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit und das rege Interesse an den Fortschritten derselben.

Halle, Physikalisches Institut, Oktober 1906.

(Eingegangen 17. Oktober 1906.)

Über eine Fundamentalfrage der Elektrooptik.

(Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn G. Aeckerlein.)

Von W. Voigt.

Die schönen Beobachtungen des Herrn Aeckerlein[1]) über das elektrische Kerr-Phänomen, die durch einen Zufall erst jetzt zu meiner Kenntnis kommen, veranlassen mich zu einer Bemerkung, welche die vom Verfasser aus seinen Resultaten gezogenen theoretischen Konsequenzen betrifft.

Gewisse spezielle theoretische Ansätze ergeben zwischen den Veränderungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle, die normal zu den elektrischen Kraftlinien fortschreitet, je nachdem ihre elektrische Schwingung parallel oder normal zu den Kraftlinien stattfindet, eine numerische Beziehung. Die Kerrschen ungenaueren Beobachtungen bestätigen diese Relation ebensowenig, wie die genaueren Beobachtungen des Herrn Aeckerlein. Herr A. schließt daraus auf die Unhaltbarkeit der genannten speziellen Theorien.

Indessen übersieht Herr A. hierbei, daß beide Beobachtungen keineswegs rein und einfach diejenigen Erscheinungen betreffen, auf die jene Theorien sich beziehen. Dem eigentlichen Kerr-Phänomen, dessen Erklärung die Theorie versucht, superponiert sich vielmehr jederzeit die optische Wirkung der Elektrostriktion in dem untersuchten Körper, der, wenn flüssig, in dem homogenen Felde bekanntlich einen allseitig gleichen Druck erfährt. Es ist bekannt, daß Herr Pockels[2]) die Sonderung dieser beiden Umstände in dem Falle einiger azentrischer Kristalle mit großer Sorgfalt und bestem Erfolg vorgenommen hat, und die Resultate seiner Untersuchung zeigen deutlich, wie verschieden je nach den Körpern die numerischen Verhältnisse zwischen den beiderseitigen Wirkungen ausfallen.

1) G. Aeckerlein, diese Zeitschr. 7, 594, 1906.
2) F. Pockels, Gött. Abh. 39, 1, 1893.

Eine der Pockelsschen analoge Untersuchung an Flüssigkeiten ist also nötig, um die Fundamentalfrage, die Herr A. gelöst zu haben glaubt, in Wirklichkeit zu entscheiden. Dabei kommt überdies erschwerend der Umstand in Betracht, daß bei sehr schnellen elektrischen Schwingungen die Elektrostriktion sich voraussichtlich nur unvollständig, d. h. in einem schwer angebbaren Bruchteil des stationären Wertes ausbilden wird. Jedenfalls aber geben die bisherigen Beobachtungen des Herrn A. noch keinerlei Entscheidung. —

Was die von mir aufgestellte molekulare Theorie der elektrooptischen Vorgänge[1]) angeht, so setzt sie ganz speziell Körper voraus, die als Zeeman-Effekt das normale Triplett geben. Dabei ist es natürlich irrelevant, ob die betreffenden Absorptionsstreifen schmal genug sind, um das Triplett faktisch zu beobachten; es handelt sich nur um jene speziellste molekulare Konstitution, die Lorentz bei der Theorie des Tripletts voraussetzt. Die Beschränkung auf diesen Fall ergab sich ganz von selbst. Es handelte sich für mich s. Z. um den Nachweis, daß von der Elektronenhypothese aus im engsten Anschluß an die Erklärung der magnetooptischen Vorgänge auch eine solche der elektrooptischen Erscheinungen möglich wäre. Nun war und ist bisher das normale Triplett der einzige völlig auf Elektronenbewegung zurückgeführte Fall; ein Hinausgehen über ihn in elektrooptischer Hinsicht war also nicht möglich.

Indessen ist es durchaus wahrscheinlich, daß ebenso, wie kein Körper existiert, der im Magnetfelde nur normale Tripletts liefert, auch keiner existiert, der sich streng den auf der genannten Grundannahme gewonnenen elektrooptischen Gesetzen fügt. Natürlich würde damit keineswegs die Grundvorstellung der Theorie hinfällig, so wenig als man das Auftreten von Quadrupletts und Septupletts im Magnetfelde gegen die Elektronenhypothese an sich verwerten kann.

Solange es nicht gelingt, Mechanismen zu konstruieren, die jene komplizierteren Formen des Zeeman-Effektes liefern, wird man somit passend in der Elektro- wie in der Magnetooptik wesentlich phänomenologisch vorgehen und die Aufstellung von Differentialgleichungen, die mit gewissen allgemeinen Prinzipien im Einklang sind und alle bekannten Erscheinungen erklären, als ein erstrebenswertes Ziel betrachten dürfen. Dieses allgemeine Verfahren habe ich noch vor der Anlehnung an die speziellen Lorentzschen Vorstellungen zur Anwendung gebracht[2]) und das so gewonnene Erklärungssystem führt nicht zu der im Eingang genannten numerischen Beziehung. Es ist sehr wahrscheinlich, daß, wenn wir eine wirkliche Elektronentheorie der komplizierteren Formen des Zeeman-Effektes besäßen, ihre Fortbildung Gesetze des Kerr-Phänomens liefern würde, welche die gleiche Folgerung ergäben.

Göttingen, 18. Oktober 1906.

(Eingegangen 21. Oktober 1906.)

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. **4**, 197, 1901.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **69**, 298, 1899.

Einige Eigenschaften des Aktiniums.

Von M. Levin.

Die folgende Arbeit enthält einige Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Aktiniums und seiner Zerfallsprodukte.

Die Verflüchtigung des aktiven Niederschlags. Die Temperatur der Verflüchtigung des aktiven Niederschlags des Thoriums ist von v. Lerch[1]) und eingehender von Miß Slater[2]) untersucht. Die entsprechende Temperaturbestimmung für die Produkte des aktiven Niederschlags des Aktiniums ist bisher noch nicht ausgeführt. Es ist von Godlewski[3]) angegeben, daß der aktive Niederschlag des Aktiniums außerordentlich leicht verdampft und von Meyer und Schweidler[4]), daß Aktinium-*A* bei Dunkelrotglut und Aktinium-*B* bei Hellrotglut flüchtig ist.

Zur Bestimmung dieser Temperatur wurden von dem Verfasser in der folgenden Weise Versuche ausgeführt. Ein Platindraht wurde aktiv gemacht, indem er negativ geladen für mehrere Stunden der Emanation exponiert wurde, so daß die niedergeschlagenen Produkte den Zustand des Gleichgewichts erreichten. Nachdem die Aktivität des Drahtes gemessen, und einige Punkte der Zerfallskurve bestimmt waren, wurde der Draht in einen elektrischen Ofen gebracht, dessen Temperatur eingestellt und für einige Zeit vor Beginn des Versuchs konstant gehalten war. Nachdem der Draht eine bestimmte Zeit hindurch erhitzt war, wurde unmittelbar mit der weiteren Verfolgung des Aktivitätsabfalls begonnen.

Die Temperatur wurde mit einem Platindrahtpyrometer von Dr. Barnes gemessen. Da das Pyrometer, verglichen mit dem Ofen, verhältnismäßig groß und der letztere nicht ganz gleichmäßig erhitzt war, mag ein Unterschied von wenigen Graden zwischen der von dem Pyrometer angezeigten Temperatur und der des Drahtes bestanden haben.

Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben, in der T die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, i die Aktivität des Drahtes unmittelbar nach beendeter Erhitzung, ausgedrückt in

1) Ann. d. Phys. **12**, 745—766, 1903.
2) Phil. Mag. Mai 1905.
3) Phil. Mag. Mai 1905.
4) Sitzber. Wien. Akad. 1905.

Tabelle 1.

T	i	Z	Bemerkungen
140°	98,7	5'	Langsam. Abfall
386°	98,3	10'	„
390°	99,6	10'	„
404°	100,3	10'	„
412°	93,7	10'	„
443°	81,8	10'	„
455°	72	10'	„
468°	76	10'	„
484°	81,3	10'	„
508°	67,7	10'	„
512°	68,7	10'	„
530°	24,1	10'	„
533°	36,3	15'	„
650°	38	15'	„
660°	30,6	15'	„
750°	4,7	10'	„
800°	23,6 (59)	2'	Schneller Abfall
885°	12,75 (40)	2'	„
1015°	3,7 (9)	2'	„

Prozenten des Wertes, der sich unter der Annahme berechnet, daß die Aktivität des Drahtes während der Erhitzung mit einer Periode von 36 Min. abgefallen wäre. Z ist die Zeit, während welcher der Draht erhitzt wurde. Die letzte Kolumne enthält Bemerkungen, aus denen zu ersehen ist, ob die Aktivität nach dem Erhitzen mit der Periode von Aktinium-A (36 Min.) oder mit der von Aktinium-B (ca. 2 Min.) abfiel.

Aus den Zahlen geht hervor, daß Aktinium-A unterhalb 400° C nicht flüchtig ist. Oberhalb 400° tritt eine Verflüchtigung von Aktinium-A ein, deren Betrag mit Steigen der Temperatur aber nicht proportional wächst. Diese Erscheinung ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, um eine wie kleine Menge von Materie es sich handelt. Ein ähnliches Verhalten ist an dem aktiven Niederschlag des Thoriums beobachtet. Bei 750° ist in 10 Minuten praktisch alles Aktinium-A verdampft.

Die Verflüchtigungstemperatur des Aktinium-B liegt bei etwa 700°. Diese Temperatur konnte wegen des schnellen Zerfalls von Aktinium-B nicht mit derselben Genauigkeit wie die von Aktinium-A bestimmt werden. Man sieht, daß die Verflüchtigung des Aktinium-B bei einer Temperatur begonnen haben muß, bei der Aktinium-A während der kurzen Zeit der Erhitzung noch nicht völlig verdampft war. Um eine klarere Anschauung über die Flüchtigkeit des Aktinium-B zu erhalten, wurde angenommen, daß alles Aktinium-A verdampft war, wenn der Draht eine Minute lang über 750° erhitzt war, und daß nach dieser Zeit die Aktivität des Drahtes mit einer Periode von 2 Min. abfiel. Es wurde dann die Aktivität berechnet, die der Draht zur Zeit der Messung nach dem Erhitzen haben sollte. Die beobachteten Werte sind in Prozenten dieser berechneten Werte in den Klammern angegeben. Da aus dem Verlauf der Kurven ersehen wurde, daß ein wenig Aktinium-A auch bei den hohen Temperaturen der letzten Versuche unverdampft geblieben war, so müssen die eingeklammerten Werte ein wenig zu hoch sein.

Nach den Messungen von Miß Slater[1]) ist Thorium-A bei ungefähr 630° und Thorium-B bei ungefähr 730° flüchtig. Es ist demnach sowohl beim Thorium wie beim Aktinium der erste Bestandteil des aktiven Niederschlags leichter flüchtig als der zweite, der die größere Zerfallsgeschwindigkeit besitzt. Im Falle des Radiums findet andererseits die Verflüchtigung in der Reihenfolge Radium-B, Radium-A, Radium-C statt, von denen Radium-A die kleinste und Radium-B die größte Periode des Zerfalls besitzt.

Elektrolyse der Aktiniumprodukte. Miß Brooks[2]) hat gefunden, daß, wenn eine salzsaure Lösung des aktiven Niederschlags des Aktiniums elektrolysiert wird, Aktinium-B an der Kathode abgeschieden wird. Dieser Versuch wurde mit einer salzsauren Lösung von Aktinium-X wiederholt und ergab das gleiche Resultat.[3]) Um zu untersuchen, ob Aktinium-A bei höheren Spannungen abgeschieden werden kann, wurde eine salpetersaure Lösung von Aktinium-X zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Es wurde gefunden, daß mit einer Spannung, die zur Wasserzersetzung hinreichte, an der Kathode eine große Menge Aktinium-A neben einem Überschuß von Aktinium-B erhalten wurde.

Unter den gleichen Verhältnissen wurden nur Spuren von Aktinium-X abgeschieden. Aktinium-X kann jedoch durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung erhalten werden, bei einer Spannung unterhalb des Zersetzungspunktes des Wassers. Aus einer solchen Lösung erhält man das Aktinium-X an der Kathode neben einem Überschuß von Aktinium-A und Aktinium-B. v. Lerch[4]) hat gefunden, daß auch Thorium-X nur aus einer alkalischen Lösung elektrolytisch abgeschieden werden kann. Das elektrolytische Verhalten der beiden entsprechenden Produkte der Thorium- und Aktiniumreihe ist somit völlig analog.

v. Lerch hat für die Produkte des Thoriums und Radiums die Regel gefunden, daß die Elemente von kurzer Periode edler sind als die von längerer Periode. Diese Regel trifft auch für das Aktinium zu. Aus saurer Lösung wird Aktinium-B (Periode, 2,15 Minuten) bei der Zersetzungspannung der Salzsäure (ca. 1,4 Volt), Aktinium-A (Periode 36 Minuten) bei der Spannung der Wasserzersetzung (ca. 1,7 Volt)

1) L. c.

2) Phil. Mag. Sept. 1904.

3) Die folgenden Versuche wurden mit Emanium von Giesel und Aktinium von Debierne ausgeführt.

4) Wien. Ber. Febr. 1905.

abgeschieden, während Aktinium-X (Periode, 10,2 Tage) aus saurer Lösung nicht elektrolytisch abgeschieden wird. Von Lucas[1]) ist neuerdings die v. Lerchsche Regel zu dem Satz verallgemeinert, daß der radioaktive Zerfall zur Bildung immer edlerer Elemente führt; es mag darauf hingewiesen werden, daß dieser Satz die Existenz der elektrochemisch neutralen Emanationen unberücksichtigt läßt.

Die Periode von Aktinium-B ist etwa 0,0015 Tage, während die von Aktinium-X etwa 10,2 Tage beträgt. Hieraus kann leicht berechnet werden, daß im Gleichgewichtszustande, wenn beide angenähert den gleichen Bruchteil zur Gesamtaktivität beitragen, 10000 Atome von Aktinium-X neben je 1,47 Atomen von Aktinium-B vorhanden sind. Wenn die Aktivität, herrührend von Spuren Aktinium-X, die, wie oben erwähnt, aus saurer Lösung abgeschieden wurden, nur $^1/_{10}$ Proz. der Aktivität betrüge, die von Aktinium-B herrührt, so würde folgen, daß 680 Atome Aktinium-X für je 100 Atome Aktinium-B abgeschieden wären. Es könnte somit geschlossen werden, daß doch in Wahrheit eine Elektrolyse von Aktinium-X stattgefunden hätte. Daß dieses nicht der Fall ist, wurde dadurch gezeigt, daß die Elektrolyse über mehrere Tage unterhalten wurde.

Hierbei fand sich, daß die Menge des Aktinium-X kaum vermehrt war und somit die Abscheidung des Aktinium-X Nebenumständen zuzuschreiben ist. Im Gegensatz hierzu beobachtet man in alkalischer Lösung, auch bei Verwendung so niedriger Spannungen, daß in einigen Stunden ein kaum meßbarer Betrag von Aktinium-X elektrolysiert wird, ein kontinuierliches Anwachsen der Aktivität von Tag zu Tag.

Eine stark salpetersaure Lösung von Aktinium selbst verhält sich bei der Elektrolyse genau wie eine saure Lösung von Aktinium-X; je nach der angewandten Spannung wird Aktinium-B, oder Aktinium-B und Aktinium-A abgeschieden. Bei Verwendung schwachsaurer Lösungen beobachtet man, daß die Lösung in der Nähe der Kathode trübe wird, es erscheint dann auf der Kathode ein gelblicher Niederschlag, und die Kathode wird in kurzer Zeit sehr stark aktiv. Diese Aktivität rührt von Radioaktinium her, da Aktinium-X unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden wird. Dieses geht ferner aus dem Anstieg der Aktivität mit der Zeit hervor. Es war bisher noch nicht möglich, festzustellen, wieviel Aktinium selbst zugleich mit dem Radioaktinium abgeschieden wird, weil diese Versuche wegen des langsamen Zerfalls des Radioaktiniums sehr lange Zeit in Anspruch nehmen. Aus dem gleichen Grunde kann über die Abscheidung von Radioaktinium und Aktinium-X auf eingetauchten Metallen noch nicht berichtet werden.

1) Diese Zeitschr. **7**, 340, 1906.

Das Atomgewicht des Aktiniums ist noch nicht bekannt und auch über die Konzentration der Aktiniumpräparate lassen sich nur ziemlich unbestimmte Vermutungen anstellen. Es ist daher nicht möglich, auf Grund der vorstehenden elektrolytischen Versuche den Aktiniumprodukten Plätze in der Spannungsreihe der Elemente anzuweisen. Die folgenden Rechnungen, die angestellt sind, um für die Einordnung der Thorium- und Radiumprodukte in die Spannungsreihe einigen näheren Anhalt zu gewinnen, konnten daher auf die Aktiniumprodukte nicht ausgedehnt werden.

v. Lerch hat eine elektrolytische Untersuchung des Thorium-X, mit einem Thorium-X-Präparat gemacht, das aus 100 gr Thoriumnitrat gewonnen war, die etwa 0,2 Grammatome Thorium selbst enthalten. Wenn Thorium im Gleichgewicht mit Thorium-X ist, so wird von beiden die gleiche Anzahl von Atomen per Sekunde umgewandelt. Die Exponential-Konstante λ[1]) des Zerfallsgesetzes gibt den Prozentsatz der sich umwandelnden Atome. Im Falle des Gleichgewichts gilt daher die Gleichung

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 \quad \text{oder} \quad \frac{n_1}{T_1} = \frac{n_2}{T_2},$$

wenn n_1 die Anzahl der vorhandenen Thoriumatome, λ_1 die Konstante und T_1 die Periode des Thoriumzerfalls, und n_2, λ_2, T_2 die entsprechenden Werte für Thorium-X bedeuten. Durch Einsetzung der Zahlenwerte $T_1 = 10^9$ Jahre, $T_2 = 10^{-2}$ Jahre, $n_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ erhält man $n_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ Grammatome Thorium-X im Gleichgewicht mit 100 gr Thoriumnitrat.[2]) Bei Auflösung dieser Menge in 20 ccm Wasser erhält man eine 10^{-10}fach normale Lösung von Thorium-X; die Mengen Thorium-A und Thorium B, die mit einer solchen Lösung im Gleichgewicht sich befinden, sind von den Größen 10^{-11} und 10^{-12}fach normal.

Nach der Stellung, die man dem Thorium-X im periodischen System der Elemente zwischen Radiothorium und der Emanation einräumen müßte, ist anzunehmen, daß es univalent ist. Thorium-X würde daher aus einer normalen Lösung nach der Nernstschen Formel[3]) mit einer um 0,58 Volt geringeren Spannung abgeschieden werden, als aus der oben behandelten. Aus ihren sehr verdünnten Lösungen werden Thorium-A und Thorium-B noch durch

1) Vergl. hierfür und für das Folgende: Rutherford, Radioactivity, S. 452ff.

2) Bei dieser Berechnung ist auf die wahrscheinlich kleine Differenz der Atomgewichte von Thorium und Thorium-X keine Rücksicht genommen.

3) $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$.

Kupfer ausgefällt. Thorium-*A* ist elektrochemisch unedler und in größerer Konzentration vorhanden als Thorium-*B*. Unter Annahme der Quadrivalenz, wozu die Rücksicht auf das periodische System führen würde, würde somit in der Spannungsreihe der Elemente Thorium-*A* zwischen Antimon und Quecksilber zu stehen kommen, während Thorium-*B* etwa so edel wäre wie Quecksilber oder Silber, so daß beide erheblich edler wären, als bisher angenommen wurde. Thorium-*X* wird nur aus alkalischen Lösungen abgeschieden, und da die Ionenkonzentrationen der betreffenden Metalle in ammoniakalischen Lösungen nicht hinreichend bekannt sind, läßt sich eine gleiche Berechnung für Thorium-*X* nicht durchführen. In der Tabelle 2 sind zur Ermöglichung eines besseren Überblicks einige Zersetzungsspannungen für normale Ionenkonzentrationen bezogen auf die des Wasserstoffs gleich Null angegeben.[1])

Tabelle 2.

	Volt		Volt
Zn	0,77	*Bi*	$<-0{,}391$
Fe	0,34	*Sb*	$<-0{,}466$
Pb	0,148	*Hg*	$-0{,}750$
H	± 0	*Ag*	$-0{,}771$
Cu	$-0{,}329$	*Pt*	$<-0{,}863$
		Au	$<-1{,}079$

Für die Untersuchung des aktiven Niederschlags des Radiums hat v. Lerch 0,1 gr Radiumbromid von der Stärke 40000 gebraucht, dieses entspricht ungefähr einem Milligramm reinen Radiumbromids. Der Maximumbetrag von Radium-*C*, der hieraus gewonnen werden kann, läßt sich in der oben für das Thorium-*X* angewandten Weise berechnen. 1 mgr Radiumbromid enthält etwa $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Grammatome Radium. Die Periode von Radium-*C* ist ungefähr 20 Minuten. Nimmt man die Periode des Radiums selbst zu 2600 Jahren an[2]), so ergibt sich, daß ein Milligramm Radiumbromid im Gleichgewichtszustande $3{,}7 \cdot 10^{-14}$ Grammatome Radium-*C* enthält. Nach der Formel von Nernst sollte die elektromotorische Kraft, die erforderlich ist, um Radium-*C* aus normaler Lösung abzuscheiden, danach um etwa 0,8 Volt geringer sein, als bei den Versuchen von v. Lerch erforderlich war, wenn *Ra C* univalent ist. Die Werte für *Ra A* und *B* sind von derselben Größenordnung. Radium-*C* ist nach den Versuchen v. Lerchs das edelste der drei Bestandteile des aktiven Beschlags des Radiums. Da Radium-*C* aus den verdünnten Lösungen noch durch Kupfer ausgefällt wird, so sieht man durch Vergleich mit Tabelle 2, daß es je nach der Größe seiner Wertigkeit in der Spannungsreihe zwischen Antimon einerseits und dem Gold andererseits seinen Platz finden muß.

1) Nernst und Wilsmore, Z. f. phys. Ch. 35.
2) Rutherford, Phil. Mag., Okt. 1906.

Marckwald hat 3 mgr Polonium aus 15 Tonnen Pechblende gewonnen. Nach Berechnungen von Rutherford konnte dieses Präparat 2 mgr reines Polonium enthalten. Nimmt man das Atomgewicht des Poloniums zu 210 an, so würde diese Menge etwa 10^{-5} Grammatomen Polonium entsprechen. In 100 ccm aufgelöst, würde dieses eine 10^{-4}fach normale Lösung ergeben. Aus einer normalen Lösung würde Polonium, wenn es univalent wäre, mit einer um 0,23 Volt kleineren Spannung abzuscheiden sein, als aus einer 10^{-4}fach normalen. Berücksichtigt man, daß Polonium durch Wismut quantitativ abgeschieden werden kann, so erkennt man, daß ein gewaltiger Unterschied zwischen den elektrolytischen Lösungstensionen des Poloniums und Wismuts bestehen muß, und ein Vergleich mit Tabelle 2 lehrt, daß Polonium in der Spannungsreihe sich in der Nähe des Quecksilbers einordnen wird.

Bei den vorausgehenden Berechnungen ist auf den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, und auf die Überspannung keine Rücksicht genommen. Die genauere Bekanntschaft mit diesen Einflüssen und eine weitergehende Kenntnis der chemischen Eigenschaften der radioaktiven Elemente wird es erst ermöglichen, mit größerer Einschränkung ihren Platz in der Spannungsreihe festzulegen, und damit eine wertvolle Handhabe für die Einordnung der radioaktiven Elemente in das periodische System liefern.

Herrn Prof. Rutherford danke ich herzlich für das Interesse, das er an der Ausführung dieser Arbeit genommen hat.

Göttingen, 23. September 1906.

(Eingegangen 27. September 1906.)

Bemerkungen über die Ionisierung von Gasen und Salzdämpfen. — Die Wirkung glühender Elektroden.

Von J. G. Davidson.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich mehrere die elektrische Leitfähigkeit von Flammen betreffenden Erscheinungen beschrieben. Meine Untersuchungen haben mich im weiteren Verlaufe zu einer Reihe neuer und überraschender Ergebnisse in betreff der Ionisierung von Salzen, und zwar insbesondere an heißen Platindrähten, geführt. Ich habe nur einige wenige Messungsreihen ausgeführt, weil die qualitative Untersuchung der in Rede stehenden Wirkungen so

1) Diese Zeitschr. 7, 108, 1906.

fruchtbar gewesen ist. In meiner vorausgegangenen Arbeit habe ich die folgenden Hauptpunkte mitgeteilt: 1. In einer Bunsenflamme, die entweder nicht leuchtend oder durch verschiedene Salze gefärbt war, wurden Röhren aus verschiedenen Metallen als Kathoden verwendet; dabei erhielt ich praktisch dieselbe Stromstärke, einerlei, ob die Röhren mittels hindurchfließenden Wassers gekühlt, oder ob sie bis zum Weichwerden des Eisens oder Kupfers in der angewandten kräftigen Flamme erhitzt wurden. 2. Bei Verwendung eines 4 oder 5 cm starken mit Alkali- oder Erdalkalisalzen überzogenen Platindrahtes als Kathode kann man mittels einer E.M.K von 300 Volt Ströme von der Größenordnung von $^1/_{50}$ Ampere durch die Flamme schicken. 3. Bringt man die Kathode in den inneren Verbrennungskegel der Bunsenflamme, so kann man weit stärkere, und keine Anzeichen einer Sättigung aufweisende Ströme erhalten als in anderen Teilen der Flamme. — Auf Grund solcher Tatsachen, wie der hier genannten, glaube ich, daß die Ionisierung in einer Flamme auf einer durch die Hitze hervorgerufenen Volumendissoziation beruht, und daß die Stromstärke um so größer ist, in je innigerer Berührung sich die Kathode mit den Dissoziationsgebieten befindet, wobei dann anscheinend das Material einer glühenden Kathode an sich verhältnismäßig sehr geringen Einfluß auf die Zunahme der Ionisierung hat.

I.

In der Nummer dieser Zeitschrift vom 1. April 1906[1]) kritisiert Herr E. Marx das erste der oben angeführten Ergebnisse auf Grund des Umstandes, daß die Temperatur nicht hoch genug gewesen sei, um bereits die wohlbekannte Aussendung negativer Ionen aus heißen Metallen herbeizuführen. Die Temperaturen, zu denen ich gelangt bin, waren jedoch vollauf hoch genug, um bereits diese Wirkungen zu zeigen. Ich habe nunmehr in der Folge zum Zwecke einer weiteren Prüfung der Ergebnisse die Versuche wiederholt und die Ergebnisse an Röhren aus Kupfer, Eisen, Aluminium und Messing bestätigt gefunden; außerdem habe ich noch eine Platinröhre benutzt, die durch einen Luftstrom gekühlt werden konnte. Es ist zutreffend, daß die mit einer kalten Platinkathode erhaltenen Stromstärken stets kleiner sind, als wenn die Kathode glühend ist, und zwar beträgt der Unterschied in der nichtleuchtenden Flamme ungefähr 5 v. H., wird indessen bei Einführung von Salzen größer, bis er schließlich in den dichtesten Salzflammen ungefähr die Hälfte beträgt. Daß diese Wirkung nicht dem Platin selbst zuzuschreiben ist, geht aus den folgenden Tatsachen hervor:

1) Diese Zeitschr. 7, 228, 1906.

Wenn der Luftstrom abgestellt wurde, so wurde die dünne Platinröhre fast augenblicklich glühend. Dabei stieg die Stromstärke ein oder zwei Sekunden lang fast bis zum dreifachen Anfangswert an und fiel dann wieder bis auf den festen Wert ab, der für die heiße Kathode gilt. Wenn man nun einen Platindraht in eine dichte Salzflamme hält und ihn darauf in eine ungefärbte Flamme bringt, so wird er letztere eine kurze Zeit hindurch färben, und solange wie die Flamme gefärbt wird, kann man unter Benutzung des Drahtes als Kathode einen starken Strom von der oben unter 2. beschriebenen Art erhalten. Eine Platinkathode in einer Flamme enthält also in sich einen festen Betrag okkludierten Materiales, welches fortgesetzt durch die hohe Temperatur, gerade wie in der Flamme, ionisiert wird; dem Umstande nun, daß die Kathode diese Ionisierung vollständig nutzbar machen kann, ist die Zunahme der Stromstärke zuzuschreiben. Andere Metalle, mit Ausnahme von Palladium, zeigen diese Wirkung nicht. Schließlich zeigen Versuche, wie die weiter unten im zweiten Teile dieser Arbeit beschriebenen, ganz deutlich, daß eine in einer Flamme befindliche Kathode tatsächlich nur einem Gebiet von sehr kleinem Radius positive Salzionen entziehen kann; demgemäß gewinnt die Ionisierung der vor ihrer Ionisierung okkludierten Salzteilchen verhältnismäßig große Bedeutung, da ja die Kathode die gesamte in ihr vorsichgehende Ionisierung nutzbar machen kann. Es scheint durchaus kein Grund für die Annahme vorzuliegen, daß das Platin irgendwelchen anderen verborgenen Einfluß auf die Ionisierung ausübt, als den durch den Spannungszustand des Feldes oder durch seine Temperatur — welche natürlich nicht höher ist als die der Flamme — bedingten, oder zu der Annahme, daß die Elektronen, welche seitens des glühenden Platins ausgesendet werden, irgendwelchen großen Anteil an der Leitfähigkeit haben. Der Schluß, zu dem ich in meiner früheren Arbeit gelangt bin, ist augenscheinlich in vollem Umfange gerechtfertigt.

II.

Die Geschwindigkeit der Ionen in der Flamme. Die Werte, welche verschiedene Beobachter für die Geschwindigkeit der negativen Ionen erhalten haben, lassen sich hinsichtlich der Größenordnung leicht bestätigen. Sie schwanken zwischen 1000 und 1400 cm/sec. Was dagegen die positiven Ionen angeht, so besteht zwischen den verschiedenen Ergebnissen ernste Unstimmigkeit. — H. A. Wilson[1]) ordnete die

1) Phil. Trans. 1899.

Elektroden übereinander an, so daß die Anode die höher gelegene war, und hielt eine kleine Salzperle so zwischen die Elektroden, daß der gefärbte Teil der Flamme die Kathode nicht berührte. Dann beobachtete er die E.M.K., bei welcher die Stromstärke zu steigen begann, wo die positiven Ionen eben gegen die Richtung der Flammengase abwärts gezogen wurden. Da er die Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase kannte, so ergab sich hieraus ohne weiteres die spezifische Ionengeschwindigkeit. Seine Beobachtungsergebnisse lieferten den Wert 62 cm/sec. Bei Verwendung stärkerer E.M.KK erhielt er tatsächlich größere Stromstärken, wenn die Anode oberhalb der Kathode angeordnet war, als bei umgekehrter Lage der Elektroden. Es ist mir durchaus nicht gelungen, irgendein derartiges Ergebnis zu erhalten; selbst ein Feld von 1200 Volt/cm erwies sich als nicht hinreichend, um in irgendeiner Flamme die positiven Ionen gegen die Richtung des Gasstromes nach unten zu ziehen. — Moreau[1]) ordnete die Elektroden parallel zueinander und einander gegenüberstehend an, derart, daß sich die eine in einem nichtleuchtenden, die andere in einem gefärbten Teile der Flamme befand. Seine Versuchsergebnisse führten zu dem Werte 80 cm/sec; die Stromstärken, welche er erhielt, wenn sich nur die Anode allein in der Salzflamme befand, waren nicht größer als die, welche sich ergaben, wenn sich beide Elektroden in einer nichtleuchtenden Flamme befanden, und es ist in seiner Arbeit durchaus kein Grund zu der Annahme, daß die Kathode ihre positiven Ionen aus der gefärbten Flamme in der Nachbarschaft der Anode erhalten habe und nicht vielmehr aus den nichtleuchtenden Teilen in ihrer eigenen Nachbarschaft.

Marx[2]) leitete aus einer Untersuchung des Potentialgradienten einen Wert von 200 cm/sec ab. Es sind indessen jetzt ernste Zweifel darüber aufgetaucht, ob es zulässig sei, den Potentialgradienten in ionisiertem Gase mittels Sondenelektroden zu untersuchen. Lenard[3]) hat gezeigt, daß der gefärbte Teil einer Flamme in einem starken elektrischen Felde ein wenig in einer Richtung abgelenkt wird, die darauf hindeutet, daß er eine positive Ladung besitzt. Lenard leitete aus seinen Beobachtungsergebnissen einen Wert von 0,08 cm/sec für die positiven Lithiumionen ab. Sämtliche Erscheinungen, welche ich beobachtet habe, sowie alle Ergebnisse, die ich gewonnen habe, deuten darauf hin, daß der von Lenard gefundene Wert unzweifelhaft von der richtigen Größenordnung ist.

1) Ann. de chim. et de phys., Sept. 1903.
2) Ann. d. Phys. (4) **2**, 768, 1900.
3) Ann. d. Phys. (4) **9**, 642—650, 1902.

III.

Ich habe Versuche in der Absicht angestellt, zu sehen, ob es möglich sei, die Erscheinungen der Flammenleitung nur mit Hilfe hoher Temperatur und elektrischen Feldes darzustellen, ohne daß die Möglichkeit eines Einflusses seitens der chemischen Vorgänge in der Flamme gegeben wäre. Von einer Beschreibung der einzelnen Schritte dieser Untersuchungen kann ich bei dieser kurzumrissenen Darstellung absehen; ich gelangte schließlich zu recht zahlreichen interessanten Beobachtungen, von denen ich einige im weiteren Verlaufe dieser Mitteilung, andere dagegen bei späterer Gelegenheit veröffentlichen werde. Als Elektroden benutzte ich eine Messingröhre und einen längs ihrer Achse ausgespannten Platindraht. Eine Batterie kleiner Akkumulatorenzellen lieferte eine veränderliche E.M.K. mit einem Höchstwerte von ungefähr 550 Volt. Die Ionisierungsströme wurden mit einem D'Arsonval-Galvanometer gemessen, welches bei einer Stromstärke von $1{,}4 \times 10^{-7}$ Ampere einen Ausschlag von einem Skalenteile gab. Die Röhre konnte durch isolierte Gasflammen und der Draht, welcher sonst verhältnismäßig kalt geblieben wäre, mit Hilfe eines in der Röhrenachse zur Erde geleiteten Heizstromes erwärmt werden. Bringt man sehr geringe Mengen von Alkali- oder Erdalkalisalzen an die heiße Röhre, so kann man durch den Luftraum Ströme schicken, die Ausschläge von 5 bis zu 200 Skalenteilen hervorbringen. Bei Anwendung von Alkalisalzen war die Stromstärke größer, wenn die Salze an die Anode gebracht wurden; bei Anwendung von Erdalkalisalzen war das Gegenteil der Fall. Wenn die axiale Elektrode nicht auch besonders erhitzt wurde, so waren gewöhnlich die Stromstärken geringer und nahmen viel schneller ab. In diesem Zusammenhange dürfte ein Hinweis darauf von Interesse sein, daß bereits im Jahre 1890 J. J. Thomson die Beobachtung gemacht hat, daß man zwischen zwei anscheinend vollkommen gereinigten parallelen Elektroden nur sehr geringe Ionisierung hervorbringen kann, wenn nicht beide Elektroden erhitzt werden. Diese Beobachtung schien darauf hinzudeuten, daß die Aufnahme von Ionen aus einer heißen Elektrode dadurch erleichtert wird, daß man auch die andere Elektrode erhitzt. Die nachstehend mitgeteilte Beobachtung zeigt, daß dies nicht der Fall ist, und der weitere Verlauf der Arbeit liefert die Erklärung dafür. Wir wollen annehmen, es befinde sich an der Röhre eine so sehr kleine Menge Alkali, daß man, bei Benutzung der Röhre als Anode, unter Anwendung eines Feldes von 500 Volt eine Stromstärke von nicht mehr als 1 bis

2 Skalenteilen erhalten kann, wenn die Anodenröhre heiß und der Draht kalt ist. Dieser Strom möge etwa eine Minute lang fließen. Danach wollen wir die Elektroden vertauschen und den Draht mit Hilfe eines Heizstromes erhitzen. Dann geht ein sehr kurzandauernder aber starker Strom von 300 Skalenteilen durch den Luftraum, und zwar ist die Stärke dieses Stromes dieselbe, gleichviel ob die Röhre heiß bleibt, oder ob man sie vor der Messung sich abkühlen läßt. Ein ähnliches Ergebnis kann man bei Anwendung eines Calciumsalzes erhalten, nur mit der Abweichung, daß in diesem Falle bei dem zweiten Versuch der Draht zur Kathode gemacht werden muß. Die vollständige Erklärung ergibt sich leicht aus den nachstehend mitgeteilten Resultaten. Jedenfalls aber scheint die Aufnahme sowohl positiver als auch negativer Ionen seitens einer Elektrode dadurch nicht erleichtert zu werden, daß die Elektrode erhitzt wird.

IV. Anhäufung an einen geladenen Draht und eine Verschiedenheit zwischen Alkali- und Erdalkalisalzen.

Einige der im vorigen Abschnitt mitgeteilten ähnlichen Versuche legten mir die folgende Auffassung über die Wiedervereinigung der Ionen nahe, und diese Anschauung hat sich als sehr fruchtbar erwiesen. Die Ionen scheinen sich sehr leicht an Partikelchen oder Moleküle eines verflüchtigten Salzes anzulagern. Wir können uns Aggregate vorstellen, die aus einem solchen Salzteilchen gebildet sind, an welches sich mehrere Ionen, sowohl positive als negative, angelagert haben; diese Ionen würden nicht eigentlich wiedervereinigt sein, sondern sie würden einfach durch ihre Anziehungskräfte zusammengehalten werden und zusammen eine positive oder negative oder auch gar keine Ladung ergeben. Derartige Aggregate bilden sich keineswegs leicht in gewöhnlichen Gasen oder in Wasserdampf. Die in diesem Abschnitte mitgeteilten Versuche bezweckten die Prüfung dieser Anschauungsweise. Herr Professor Lewis[1]) hat die Geschwindigkeit der Ionen oberhalb einer Flamme mit kalten konzentrischen Elektroden gemessen. Dabei beobachtete er, daß bei Anwendung niedriger Spannungen die Stromstärke in den Gasen einer Salzflamme kleiner ist, als in einer nichtleuchtenden Flamme, daß sie hingegen bei Anwendung der Sättigungsspannung viel größer ist. Ich habe indessen gefunden, daß man, wenn man die zentrale Elektrode mit Unterbrechungen elektrisch heizt, verhältnismäßig außerordentlich starke, aber kurzandauernde Ströme, entsprechend Ausschlägen von der Größenordnung von 100 Skalenteilen an meinem Galvanometer, erhält, daß dagegen bei kalten Elektroden die Stromstärken so gering sind, daß man sie mit Elektrometermethoden messen muß. Der Niederschlag sammelt sich viele Male so schnell an, wenn der Draht geladen wird, während er kalt ist, wenn die Salzdämpfe durch die Röhre aufsteigen. Ob der Draht während der Ansammlung positiv oder negativ ist, macht anscheinend sehr wenig Unterschied, wenn aber ein Alkalisalz in der Flamme verwendet wird, so muß der Draht, wenn er erhitzt wird, Anode sein, um den Strom zu liefern. In diesem Falle kann die Stromstärke eine oder zwei Minuten lang konstant bleiben, bevor sie abzunehmen beginnt. Wenn dagegen der Draht die Kathode bildet, so geht ein Strom von nicht mehr als 5 Skalenteilen über, der nur einige wenige Sekunden andauert. Wird in der Flamme irgendein Erdalkalisalz verwendet, so muß der Draht Kathode sein; sonst sind die Erscheinungen ganz ähnlich. Diese Niederschläge liefern ein außerordentlich empfindliches Mittel zum Nachweis der Anwesenheit sehr geringer Mengen dieser Salze in irgendeinem Gase. Sie wurden in vielen derartigen Fällen erhalten, wie beispielsweise in den folgenden: In einer Flasche, in welcher Leitungswasser heftig geschüttelt worden war, wo destilliertes Wasser keine Wirkung zeigte; bei der Gasentwickelung oder der Bereitung von Wasserstoff aus scheinbar reinen Materialien; aus der Zimmerluft durch längere Exposition des geladenen Drahtes. Der letztgenannte Versuch ist besonders interessant. Herr F. A. Harvey fand bei einer Untersuchung im hiesigen Laboratorium außergewöhnlich große Mengen von Radiumemanation in der Atmosphäre. An denselben Tagen ließ ich die Luft durch mein Arbeitszimmer, aber nicht unmittelbar über meine Elektroden hin, streichen, und im Verlauf von 5 Minuten sammelte sich an einem 6 cm langen Platindraht, der auf 300 Volt geladen war, genügend Material an, um bei Erhitzung des Drahtes einen Anodenstrom von 250 Skalenteilen zu liefern. An anderen Tagen, an denen ein Westwind vom Ozean her über San Franzisko wehte, konnte ich unter sonst gleichen Verhältnissen nur eine Stromstärke von höchstens 15 bis 20 Skalenteilen erhalten.

Wenn die Gase vorher durch lange Röhren mit Wasser oder durch Wattepfropfen hindurchgestrichen sind, so findet an einem neutralen Drahte keine Ansammlung statt, der besondere Anteil aber, der an einem geladenen Drahte angehäuft werden kann, bleibt in merklichem Grade bestehen. Es müssen Potentiale, die nahe dem Werte des Funkenpotentials liegen, und sehr langsame Luftströme durch

1) Phys. Rev. Dez. 1905.

enge Röhren angewendet werden, ehe der Luft alle Kerne entzogen werden können.

Herr Professor Rutherford hatte die Freundlichkeit, mir etwas Radiumemanation für diese Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Die Ergebnisse waren indessen eine ziemliche Enttäuschung für mich, denn als ich eben erst gesehen hatte, worauf es bei den Beobachtungen eigentlich ankam, hatte die Emanation bereits ihre Wirksamkeit verloren. Ich konnte jedoch die folgenden Wirkungen erhalten, welche anscheinend regelmäßig auftreten. Mit der Emanation in einer Flasche mit trockener Luft konnte ich mit Hilfe des Galvanometers bei Erhitzung des Drahtes keine Ansammlung an dem geladenen Drahte entdecken. Nach Eingießen von destilliertem Wasser konnte ich nach langandauernder Exposition des geladenen Drahtes einen sehr schwachen und kurzandauernden Strom erhalten, wo ohne Anwesenheit der Emanation absolut kein Strom aufgetreten sein würde. Wenn ich endlich ein wenig Alkalisalz hinzufügte und die Lösung schüttelte, so sammelte sich an einem geladenen Drahte, infolge der Anwesenheit der Emanation, schneller ein Niederschlag an.

Bei allen derartigen Versuchen muß man Drähte aus Platin oder aus Palladium verwenden. Eine auffallende Tatsache ist es ferner, daß sich ein Draht sehr viel schneller reinigen läßt, wenn man ihn erhitzt, während er geladen ist, als wenn man ihn einfach erhitzt.

V. Niederschläge von heißen Elektroden auf kalte.

Wehnelt[1]) hat die Ströme untersucht, welche durch einen Luftraum hindurch von heißen mit Erdalkalioxyden überzogenen Elektroden aus flossen, und hat nachgewiesen, daß bei niederen Drucken der Strom von Korpuskeln getragen wird. Ich habe die Salze einer großen Anzahl anderer Metalle untersucht und nur beim Didym einen beständigen Kathodenstrom gefunden; dagegen fand ich, daß viele Salze einen Anodenstrom lieferten, wenn dies auch keineswegs in so ausgesprochenem Maße der Fall war, wie bei den Salzen der ersten Gruppe. Bekanntlich beginnt der Verlust positiver Elektrizität bei Rotglut, während für das Auftreten des Verlustes negativer Elektrizität der Draht hellglühend sein muß. Ich benutzte als Überzug viele Salze, welche eine Zeitlang rauchten, wenn der Draht erhitzt wurde. Wenn kein Feld wirkt, so steigt der Dampf einfach zwischen den Elektroden auf. Wenn hingegen ein Feld erregt ist, so wird der Dampf gegen die kalte Elektrode hin abgelenkt und bildet dort einen federartigen Niederschlag. Bei Anwendung eines Alkalisalzes bildet sich dieser Niederschlag schneller, wenn die heiße Elektrode Anode ist, bei Anwendung eines Erdalkalisalzes, wenn sie Kathode ist, als bei entgegengesetzter Feldrichtung. Diese Erscheinung wird als Beweis dafür angesehen, daß die in den vorangegangenen Abschnitten erwähnten Ansammlungen an geladenen Drähten nicht nur, wie man annehmen könnte, auf elektrostatischer Anziehung feiner Teilchen beruhen.

1) Phil. Mag., Juli 1905.

VI. Die anomale Wirkung der Alkalisalze.

Ein mit irgendeinem Erdalkalisalze überzogener Draht ruft sowohl in einer Flamme als auch in Luft einen bedeutenden Verlust negativer, aber fast keinen positiver Elektrizität hervor. Die Alkalimetalle verhalten sich in einer Flamme genau ebenso; andererseits zeigt ein heißer mit einem Alkalisalz überzogener Draht eine große Elektrizitätsabgabe, wenn er Anode ist, hingegen nur eine sehr geringe, wenn er Kathode ist. Einige Versuche liefern anscheinend eine hinreichende Erklärung hierfür. Die positiven Ionen scheinen sich so langsam zu bewegen, daß sie von den Flammengasen fortgeführt werden, ganz gleichgültig, wie stark das Feld sein mag. Demgemäß muß sich die Kathode in dem gefärbten Teile der Flamme befinden, damit man ein irgendwie merkliches Anwachsen der Stromstärke über den ihr in einer farblosen Flamme zukommenden Wert erhalten kann. Der von Owen angestellte Versuch, Rauch zwischen die Elektroden einzublasen und dadurch die Abgabe negativer Elektrizität von seiten eines heißen Drahtes aufzuhalten, wird allgemein durch die Annahme erklärt, daß sich die negativen Ionen an die Rauchteilchen anheften und so, ohne Rücksicht auf das Feld, fortgeführt werden. Wenn nun der Überzug eines heißen Drahtes aus einem Alkalisalze besteht, so sieht man, wie sich an der kalten Elektrode ein leichter Niederschlag bildet, solange nur irgendein Strom übergeht. Der größte Teil dieses Niederschlages muß an dem heißen Drahte einfach verflüchtigt und nicht ionisiert worden sein, denn anderenfalls würde die Stromstärke ungeheuer viel größer sein. Diese verflüchtigten Teilchen spielen anscheinend die gleiche Rolle wie Rauch, indem sie die Abgabe negativer Elektrizität von seiten eines mit Natriumsalz überzogenen Drahtes herabsetzen. Die starke Abgabe negativer Elektrizität aus einem mit Calciumsalz überzogenen Drahte beginnt erst, nachdem die flüchtigen Bestandteile des Salzes ausgetrieben worden sind. Ein zwischen den Elektroden

hindurchgehender, verhältnismäßig langsamer Luftstrom verhindert die starke Abgabe positiver Elektrizität seitens eines mit Natriumsalz überzogenen Drahtes, beispielsweise in der Flamme; man findet jedoch, daß Rauch keinen derartigen Einfluß hat. Tatsächlich erhöht Terpentinrauch die Elektrizitätsabgabe, und zurzeit, da ich dieses niederschreibe, führt man diese Erscheinung auf eine sekundäre Ionisierung des Terpentindampfes durch die positiven Natriumionen zurück; wenn nämlich der Draht rein ist, so verursacht der Rauch keine Elektrizitätsabgabe. Entweder müssen dann diese positiven Ionen nur ein sehr geringes Bestreben haben, sich an Stoffteilchen anzulagern, oder sie haben genügend lebendige Kraft, um diese Teilchen mit sich fort an die gegenüberliegende Elektrode zu führen. Alle diese Vorgänge lassen diese Erklärung zum mindesten einleuchtend erscheinen.

Es sind bereits viele Abänderungen der oben beschriebenen Versuche ausgeführt worden, und ein weites Feld für Untersuchungen liegt noch offen. Ich beabsichtige, jetzt meine ganze verfügbare Zeit auf die eingehendere Untersuchung der sekundären Ionisierung in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken der positiven und negativen Ionen zu verwenden.

Herrn Professor Lewis schulde ich Dank für seine vielfachen Ratschläge im Verlaufe dieser Arbeit.

University of California, 10. September 1906.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 25. September 1906.)

Über das Feld gleichförmig rotierender geladener Körper.[1])

(Entgegnung an Herrn R. Gans.)

Von A. H. Bucherer.

Meine Erwartung, Herrn Gans von seinen Irrtümern überzeugen zu können, hat sich nicht bestätigt. Ich hätte es nun im Vertrauen auf die Einsicht der spezielleren Fachgenossen mit meinen bisherigen Erklärungen bewenden lassen können. Aber die Befürchtung, daß die Auslassungen des Herrn Gans[2]) ein ganz falsches Bild von dem eigentlichen Sachverhalt hervorrufen könnten, veranlaßt mich, nochmals in die Erörterung einzutreten.

Herr A. Pflüger hatte untersucht, ob der Erdmagnetismus durch die Rotation der elektrisch geladenen Erde erklärbar wäre. Bei seiner Untersuchung benutzte er die von mir zuerst berechneten, bei der gleichförmigen Rotation einer geladenen Kugel auftretenden Kräfte. Diese Kräfte sind zweierlei Art, je nachdem man ihre ponderomotorische Wirkung auf eine Einheitsladung bezw. einen Einheitspol bezieht, der im Äther ruht oder der an der Rotationsbewegung teilnimmt. Bekanntlich beziehen sich die in den Lorentzschen und Heavisideschen Differentialgleichungen vorkommenden Kräfte $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ auf im Äther ruhende Einheiten. Aber bei der Pflügerschen Arbeit spielen nicht diese, sondern die letztere Art von Kräften eine Rolle. Da die Erdgeschwindigkeit u gering ist gegen die Lichtgeschwindigkeit v, so wird $\frac{u^2}{v^2}$ vernachlässigt. Vergleicht man nun die beiden Arten von Kräften miteinander, so ergibt sich das höchst eigentümliche Resultat, daß von den gesamten 12 Komponenten je 11 miteinander übereinstimmen. Eine der nicht übereinstimmenden Komponenten ist aber gerade diejenige, die Herr Pflüger benutzte und ich hatte Herrn Pflüger versehentlich mündlich mitgeteilt, daß die Übereinstimmung eine vollständige sei. Als ich zum Zwecke der Veröffentlichung nochmals den Vergleich anstellte, entdeckte ich die Abweichung und wies in meiner Arbeit darauf hin. Da Herr Gans zur Zeit, als er die Pflügersche Arbeit in den Beiblättern kritisierte, noch keine Rechnungen über die Kräfte angestellt hatte, so konnte er natürlich von der Abweichung in dem Spezialfall keine Kenntnis haben. Trotzdem weist Herr Gans zur Rechtfertigung seiner Kritik wiederholt auf dieses Versehen hin!

Was Herr Gans bei seiner Kritik der Pflügerschen Arbeit einzig und allein im Auge hatte, war die irrtümliche Auffassung, daß bei der Berechnung der magnetischen Kraft die Kompensationsladungen nicht berücksichtigt seien und daß deshalb die berechneten Werte „nicht streng" seien. Irrtümlich ist diese Auffassung, weil die Verwendung der von mir angegebenen Gleichungen für die auf mitbewegte Pole und Einheitsladungen ausgeübten Kräfte $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ für strahlungsfreie gleichförmige Bewegungen allgemein gültig ist und eine Untersuchung der Wirkung von Kompensationsladungen unnötig macht. Daß bei gradlinigen gleichförmigen Bewegungen einer Ladung $\mathfrak{H}_0$ den Wert null annimmt, ist bekannt.

Tatsächlich gibt Herr Gans jetzt zu, daß die Untersuchung der Wirkung der Kompensationsladungen im Falle der rotierenden geladenen Kugel, auf die sich A. Pflügers Arbeit bezieht, zu demselben Resultate führt. Herr Gans hat nun noch den Nachweis zu führen, daß die von mir angegebenen Gleichungen für $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ nicht allgemein gültig sind (mit der erwähnten Einschränkung).

1) Da nunmehr die beiden Beteiligten sich zu der Arbeit des Hrn. Bucherer je zweimal geäußert haben, wird die Diskussion über den Gegenstand hiermit geschlossen. Die Redaktion.

2) Diese Zeitschr. 7, 657, 1906.

— Einen fundamentalen Fehler begeht Herr Gans dadurch, daß er seine Untersuchung nicht auf diejenigen Fälle einschränkt, bei welchen die Bewegung keine Strahlung hervorruft. Ich hatte Herrn Gans in meiner letzten Erwiderung hierauf aufmerksam gemacht. Aber Herr Gans ist sich so wenig klar über die bei der Untersuchung der Rotation geladener Körper in Betracht kommenden Fragen, daß er auf meinen Hinweis bemerkt, er vernachlässige Größen 2. Ordnung in $\frac{u}{v}$. Er fügt dann wörtlich hinzu: „Das pflegt man nicht falsch zu nennen, wenn diese Größen keinen praktischen Einfluß haben; sonst müßte man z. B. das ganze Buch von H. A. Lorentz ‚Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen' aus demselben Grunde für falsch erklären."

Nein, bei Strahlungen kommt es nicht auf $\frac{u^2}{v^2}$ an, sondern auf ganz andere Dinge. $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ beziehen sich auf mitrotierende Probeladungen und Einheitspole. Man lasse nun eine Probeladung, die der Einfachheit wegen eine physikalisch sehr kleine Kugel vom Radius a sei, mitrotieren. Dann wirken außer $\mathfrak{E}_0$ noch zwei Kräfte auf die mit der Winkelgeschwindigkeit w mitrotierende Probeladung eins ein, nämlich die auf die transversale Masse m_t wirkende Kraft:

$$m_t r \sin\beta w^2 \equiv m_t u w$$

und die tangentiale Kraft:

$$\frac{2}{3} \frac{r \sin\beta w^3}{v s}.$$

Die Probeladung sei in gewöhnlichem elektromagnetischem Maß gemessen. s bedeutet $1 - \frac{u^2}{v^2}$.

Man erkennt ohne weiteres, daß die transversale Kraft beliebige Werte annimmt, wenn auch $\frac{u^2}{v^2}$ klein wird. Ja, wenn man die gewöhnliche Definition der elektrischen Feldintensität als einer Kraft auf eine punktförmige Einheitsladung beibehielte, so würden bei der Rotation dieser Punktladung unendlich große Kräfte auftreten, welche sich der Bewegung widersetzen würden, selbst dann, wenn $\frac{u^2}{v^2}$ gegen $\frac{u}{v}$ zu vernachlässigen wäre. Die Masse m_t ist nämlich umgekehrt proportional dem Durchmesser der Ladung. Tatsächlich sind also die Strahlungskräfte nicht ohne weiteres zu vernachlässigen. Unter sonst gleichen Umständen werden diese Kräfte allerdings um so kleiner sein, je kleiner die Winkelgeschwindigkeit w. Meine diesbezügliche Bemerkung in meiner letzten Erwiderung bedarf noch der Ergänzung durch die vorliegende Betrachtung über die transversale Masse. — Diese Betrachtung legt es nahe, elektrische Kräfte zu definieren durch die Wirkungen auf ein Elektron und nicht wie bisher auf eine punktförmige Einheitsladung. — Übrigens sind diese Überlegungen auch auf rotierende Magnete anzuwenden. Welche Art von Strahlungskräften hierbei auftreten, ist noch gar nicht untersucht worden, trotzdem die Frage von großem theoretischen Interesse wäre.

Ich wende mich nun zu einem anderen Punkte, bezüglich dessen Herr Gans eine von der gewöhnlichen abweichende Auffassung hat. Auf S. 343, 7 spricht Herr Gans die Behauptung aus, daß $\mathfrak{H}$ in dem Lorentzschen Ausdruck $\left[\varrho \frac{\mathfrak{u}}{v} \mathfrak{H}\right]$ nicht ohne weiteres als Kraft auf die magnetische Masse eins aufzufassen sei. Man wird es verstehen, daß ich auf diese seltsame Behauptung nicht eingehen kann, ohne den Raum dieser Zeitschrift ungebührlich mit Erörterungen über die elementaren Grundlagen der Lorentzschen Theorie zu beanspruchen. Wenn ferner Herr Gans behauptet, es enthalte einen Widerspruch, anzunehmen, daß auf einen mitgeführten Einheitspol die Kraft $\mathfrak{H}_0$ wirke, dagegen bei der Wirkung auf einen Strom die Kraft $\mathfrak{H}$ in Frage komme, so muß ich diese Ansicht ebenfalls auf irgendeinen mir einstweilen ganz unverständlichen Irrtum des Herrn Gans zurückführen.

Herr Gans wirft mir vor, ich verwechsle Feldgleichungen und Kraftgleichungen. Ich muß Herrn Gans um eine deutlichere Angabe bitten, wo diese Verwechslung sich betätigt. Ganz sicher ist jedenfalls, daß Herr Gans magnetische und elektrodynamische Kräfte miteinander verwechselt. Wiederholt bezeichnet Herr Gans den auf der magnetischen Kraft senkrechten Vektor $\left[\varrho \frac{\mathfrak{u}}{v} \mathfrak{H}\right]$ als magnetische Kraft. (Auch in seinen Elementen der Vektoranalysis.) Ferner schreibt Herr Gans in den Gl. (11), (12), (13) und anderen den Vektor $\mathfrak{F}$ mit lateinischen Buchstaben, dadurch werden die linken Seiten der Gleichungen skalar, die rechten Seiten vektoriell.

Was zum Schluß die Ansicht des Herrn Gans betrifft, daß ich die Wirkung der auf der Schutzhülle der Magnete befindlichen Influenzwirkungen übersehen habe, so stelle ich es gerne dem Urteil der Fachgenossen anheim, ob eine derartige Untersuchung in den Rahmen meiner doch ausgesprochen theoretischen Arbeit gehört. Theoretisch hatte ich gefunden, daß bei einer gleichförmig rotierenden Kugel bei Vernachlässigung von $\frac{u^2}{v^2}$ dieselbe elektri-

sche Kraft auf eine mitrotierende Probeladung ausgeübt wird, wie wenn die Kugel ruht, also die gewöhnliche elektrostatische. Ist also die Hülle des Magneten klein gegen die geladene Kugel wie das bei der Erde der Fall ist, so ist von vornherein eine Störung des Magneten durch die Influenzladung ausgeschlossen.

Ob nun die Verhältnisse des Laboratoriums eine merkliche Störung herbeiführen würden, dies zu überlegen, ist Sache des Experimentators. Bei der orientierenden Untersuchung von A. Pflüger waren derartige mögliche kleine Störungen nicht zu berücksichtigen. Wenn nun Herr Gans spöttisch bemerkt, ebensogut könne man dem Experimentator zumuten, daß er den Boden der Erde verließe, um bei seinen Messungen die Erddrehung nicht mitzumachen, so entgeht Herrn Gans, daß die Spitze dieser Bemerkung sich leicht gegen ihn selbst kehren ließe. Denn der Einsichtige wird sich kaum des Eindrucks entwehren können, daß Herr Gans mit seinen Ausführungen bereits bedenklich den Boden des wissenschaftlich Begründeten verlassen hat, daß seine Behauptungen bedenklich „in der Luft schweben".

Bonn a. Rh., Physik. Institut den 4. Oktober 1906.

(Eingegangen 7. Oktober 1906.)

Salze der seltenen Erden in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von Helen Schaeffer.

Die folgenden Untersuchungen über die Salze einiger seltenen Erden zerfallen in drei Teile, und zwar bezieht sich der erste auf die Kundtsche[1]) Regel, der zweite auf die Untersuchungen von Liveing[2]) über wässrige Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, der dritte auf den Meldeschen[3]) Effekt.

1) A. Kundt, Sitzber. Bayer. Akad. **7**, 234—262, 1877; auch Wied. Ann. **4**, 34—54, 1878.

2) G. D. Liveing, Trans. Camb. Soc. **18**, 298—313, 1899.

3) F. Melde, Pogg. Ann. **124**, 91—93, 1865; Pogg. Ann. **126**, 264—285, 1865.

1. Die Kundtsche Regel.

Durch seine Untersuchungen über anomale Dispersion ist Kundt dazu geführt worden, den Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption näher zu studieren. Er hat die organischen Farbstoffe Chlorophyll, Anilingrün, Cyanin, Fuchsin, Chinizarin und Eigelb in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst und die Lage der Absorptionsstreifen spektroskopisch gemessen. Als Ergebnis dieser Messungen hat er folgendes ausgesprochen, was seitdem als die Kundtsche Regel bekannt ist: „Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem roten Ende des Spektrums näher als bei Benutzung des zweiten."

Ein wesentlicher Punkt bleibt bei dieser Regel unbestimmt. Ein Lösungsmittel von größerem Brechungsexponenten hat nicht notwendig ein größeres Dispersionsvermögen. Kundt hat versucht, zu entscheiden, ob die Größe der Verschiebung sich nach dem Dispersions- oder Brechungsvermögen richtet. Da aber die Absorptionsstreifen dieser organischen Farbstoffe sehr breite sind und unscharfe Grenzen haben, welche genaue zuverlässige Messungen unmöglich machen, konnte er die Frage nicht entscheiden. Kundt hat auch seine Experimente einigermaßen unrein gemacht, indem er eine alkoholische Lösung des Farbstoffes in das Lösungsmittel eingoß, anstatt den Farbstoff direkt in dem betreffenden Lösungsmittel aufzulösen.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von Kundt. Er hat nicht das Brechungs- und Dispersionsvermögen von den Lösungen gemessen, sondern von den Lösungsmitteln, die er gebraucht hat.

Die Reihenfolge dieser Lösungsmittel nach wachsendem $\frac{dn}{d\lambda}$ geordnet, ist zufällig dieselbe für alle Gebiete des Spektrums. Deshalb ist es in diesem Falle gestattet, für alle Farben dieselbe Reihenfolge der Lösungsmittel nach $\frac{dn}{d\lambda}$ zu nehmen. In der Tabelle sind in den

n	$\frac{dn}{d\lambda}$	Chlorophyll	Anilingrün	Cyanin	Fuchsin	Chinizarin	Eigelb
Methylalkohol	Methylalkohol	Äther	Methylalkohol	Methylalkohol	Wasser	Methylalkohol	Methylalkohol
Wasser	Wasser	Aceton	Aceton	Aceton	Methylalkohol	Aceton	Aceton
Äther	Äthylalkohol	Äthylalkohol	Äthylalkohol	Äthylalkohol	Aceton	Äther	Äther
Aceton	Aceton	Amylalkohol	Äther	Äther	Äthylalkohol	Äthylalkohol	Äthylalkohol
Äthylalkohol	Äther	Chloroform	Chloroform	Amylalkohol	Äther	Amylalkohol	Amylalkohol
Ligroin	Amylalkohol	Benzol	Amylalkohol	Ligroin	Chloroform	Chloroform	Ligroin
Amylalkohol	Ligroin	Cassiaöl	Ligroin	Chloroform	Amylalkohol	Toluol	Chloroform
Chloroform	Chloroform	CS_2	Toluol	Toluol	Ligroin	Benzol	Toluol
Benzol	Toluol		Benzol	Cassiaöl	Benzol	Cassiaöl	Benzol
Toluol	Benzol		Cassiaöl	CS_2	Toluol	CS_2	Cassiaöl
Cassiaöl	Cassiaöl		CS_2		Cassiaöl		CS_2
CS_2	CS_2				CS_2		

zwei ersten Reihen die Lösungsmittel nach wachsendem n resp. $\frac{dn}{d\lambda}$ geordnet, in den anderen Reihen so, daß der Absorptionsstreifen für den am Kopf der Reihe angegebenen Farbstoff immer weiter nach Rot rückt.

Aus dieser Tabelle sieht man, daß es unmöglich ist zu sagen, ob die Verschiebungen von dem Brechungs- oder Dispersionsvermögen abhängen.

Die Kundtsche Regel ist später von Claes[1]), Stenger[2]) und Vogel[3]) bestätigt worden. In der neueren Zeit sind indessen andere Untersuchungen angestellt worden, deren Resultate der Kundtschen Regel widersprechen. v. Lepel[4]), Katz[5]) und Formánek[6]) haben organische Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln spektroskopisch untersucht und finden, daß zwar einige der Kundtschen Regel folgen, daß aber bei den anderen entweder gar keine Verschiebung eintritt oder eine in der entgegengesetzten Richtung, d. h. nach Violett hin. Unter 524 Stoffen hat Formánek nur 284 gefunden, die der Kundtschen Regel folgen. Für die Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln fand Deussen[7]), daß „die zehn Absorptionsstreifen sich in ganz verschiedenem Maße verschieben, einige sich nach größeren, andere nach kleineren Wellenlängen hin bewegen, zwei Streifen zusammenfließen können oder einer sich spalten kann".[8]) Liveing[9]) hat Didymchlorid in Äthylalkohol (neutral und sauer) und in Glycerol aufgelöst, auch Didymacetat in Essigsäure. Er hat aber keine Messungen gemacht und findet, daß die Verschiedenheiten der Spektra den komplizierten Einflüssen der „verschiedenen Moleküle während ihrer Zusammenstöße zuzuschreiben sind".[10])

Hartley[11]) hat unter anderen Nitraten auch Erbiumnitrat untersucht und schließt, daß die veränderte Lage der Absorptionsstreifen in verschiedenen Lösungsmitteln vom Molekulargewicht des Salzes in der Lösung abhängig ist.

Die seltenen Erden haben im Gegensatz zu den organischen Farbstoffen feine Absorptionsstreifen, die meist scharf abgegrenzt sind, und deshalb lassen sie sich mit ziemlich großer Genauigkeit messen. Auch sind die Absorptionsstreifen von jeder dieser Substanzen über das ganze Spektrum zerstreut, was für eine Bestimmung der Abhängigkeit von dem Dispersionsvermögen sehr günstig ist. Man könnte daher denken, wenn sie der Kundtschen Regel überhaupt folgen, daß sie vielleicht eine Entscheidung geben würden, ob das Brechungs- oder Dispersionsvermögen bei der Verschiebung eine Rolle spielen. Dies festzustellen war der Zweck des ersten Teils meiner Untersuchung.

Als Resultat hat es sich ergeben, daß diese Salze der Kundtschen Regel nicht folgen, sondern daß im Widerspruch damit die Verschiebungen im allgemeinen am größten für diejenigen Lösungmittel sind, die die kleinsten Brechungsexponenten besitzen. Auch sind gewöhnlich die Verschiebungen im Gelb und Grün größer als im Blau und Violett.

Beschreibung der Experimente.

Die Nitrate von Didym, Cerium und Neodym wurden in möglichst vielen verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst. Sie ließen sich zwar nicht in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Cassiaöl und Schwefelkohlenstoff auflösen, sie waren aber in Methylalkohol, Aceton, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Allylalkohol, Glyzerin und ein wenig in Benzylalkohol lösbar.

Die Messungen im Gelb und Grün wurden direkt spektroskopisch gemacht, diejenigen im Blau und Violett mit einem Komparator an Photogrammen, da das Auge nicht sehr zuverlässig ist, Messungen im Blau und Violett zu machen.

Das Spektroskop trug auf seinem Tisch ein Rutherfordsches Prisma. Vor der Hälfte des Spaltes war ein total reflektierendes Prisma gesetzt, damit man zwei Spektra gleichzeitig übereinander werfen konnte. Als Lichtquellen wurden zwei Auerbrenner benutzt, deren Licht auf dem Spalt durch Linsenpaare konzentriert wurde. Jeder der zwei Träger dieser Linsen trug zwischen seinen zwei Linsen die absorbierende Lösung.

Die verschiedenen Spektra desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln wurden so miteinander verglichen, aber wenn eine Messung der Lage der Streifen angestellt wurde, war jedesmal das total reflektierende Prisma zur Seite geschoben, damit das andere Spektrum keine subjektive Störung hervorrufen könnte. Die Lichtquellen waren mit Sorgfalt so gestellt, daß die Belichtung von beiden gleich erschien; damit aber sicher kein Beobachtungsfehler infolge verschiedener Lichtstärken eintreten könnte, wurden die Lösungen immer miteinander vertauscht und die Spektra dann wieder verglichen.

Die Photogramme sind mit einem Zeißschen Spektrograph gemacht, das eine Kamera anstatt

1) F. Claes, Wiedem. Ann. **3**, 389—414, 1878.
2) F. Stenger, Wiedem. Ann. **28**, 201—230, 1886.
3) H. W. Vogel, Ber. Chem. Ges. **7**, 976—979, 1874.
4) F. v. Lepel, Ber. Chem. Ges. **11**, 1146—1151, 1878.
5) Katz, Inaug.-Dissert. Erlangen 1898.
6) J. Formánek, Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 1, 1902.
7) E. Deussen, Wiedem. Ann. **66**, 1128—1148, 1898.
8) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 84.
9) G. Liveing, loc. cit.
10) Fort. d. Phys. 1899, II, 74.
11) W. N. Hartley, Chem. Soc. **18**, 239—240, 1902; auch Journ. Chem. Soc. **83**, 221, 246, 1903.

eines Fernrohres hatte. Durch ein System von total reflektierenden Prismen vor dem Spalte konnte man Licht gleichzeitig auf beiden Seiten des Kollimators so einführen, daß man die Bilder zweier Spektra übereinander mit einer Exposition bekam. Die Linsen des Spektrographs sowohl als die der vorher genannten Träger bestanden aus Quarz und Fluorit. Für die Bilder im Sichtbaren wurde ein Rutherfordsches Glasprisma eingesetzt, für die im Ultraviolett zwei 30gradige Quarz-Prismen. Die Quarz-Prismen standen in solchem Verhältnis zueinander, daß ihre Doppelbrechung kompensiert war.

Als Lichtquellen zum Photographieren wurden zwei Nernstlampen gebraucht.

Orthochromatische Platten, von Perutz & Co., München, dienten für die Photogramme im Sichtbaren und Schleußner-Platten für die im Ultravioletten. Das Blau wurde durch einen mit Nitrosodimethylanilin gefärbten Schirm abgeschwächt. Die Salze waren von Droßbach & Co., Freiberg, geliefert.

Als es sich zeigte, daß die Lage der Absorptionsstreifen für dasselbe Salz in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden war, erschien es notwendig, zuerst zu bestätigen, daß jene wirklich dieselben Absorptionsstreifen, nur verschoben, waren und nicht neue Streifen durch irgendeine Reaktion in dem betreffenden Lösungsmittel entstanden.

Zu diesem Zweck wurde der Übergang von Neodymnitrat in Wasser zu Neodymnitrat in Aceton gelöst durch allmähliches Hinzufügen von einer acetonigen Lösung zu der wässrigen sorgfältig studiert. Dasselbe wurde auch für Didymnitrat gemacht. Der Übergang von einer wässrigen Lösung des Didymnitrats zu einer Lösung in den anderen Lösungsmitteln wurde ebenfalls genau beobachtet.

Als Konzentration wurde ein Gramm Salz, in 10 ccm Lösungsmitteln gelöst, gebraucht. Dies Verhältnis war gewählt, da es sich am günstigsten zeigte, um die Änderungen zu studieren. Mit einer konzentrierteren Lösung war die ganze Absorptionsgruppe im Gelb so dunkel, daß die einzelnen Komponenten nicht getrennt zum Vorschein kamen. Mit einer dünneren Lösung dagegen waren die Komponenten so schwach, daß sie schwer meßbar waren. Die Dicke des Troges betrug 15 mm.

Um ein anschauliches Bild dieses Überganges zu geben, ist das Photogramm I mitgeteilt. Das obere Bild, das zum Vergleich dient, ist das Spektrum einer wässrigen Lösung von Didymnitrat. Unten sind die ersten acht Bilder die Spektra von einer Mischung aus einer wässrigen und einer acetonigen Lösung von Didymnitrat. Das Verhältnis, in dem die

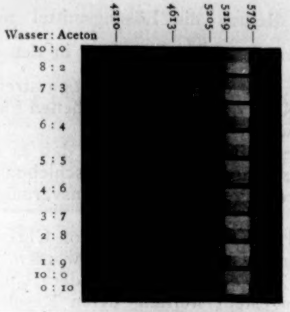


Fig. 1.
Der Übergang vom Didymnitrat in Wasser zu Didymnitrat in Aceton. Didymnitrat: Wasser = 1 : 10, Didymnitrat: Aceton = 1 : 10

Mischung jedesmal gemacht wurde, sieht man aus den Ziffern, die am Rande des Photogramms stehen. Die linken Ziffern beziehen sich auf die wässrige Lösung, die rechten auf die acetonige. Das letzte Spektrum unten ist von in Aceton allein gelöstem Didymnitrat.

Das Photogrammbild ist leider zu klein, um zu zeigen, wie in der gelben Gruppe die einzelnen Komponenten sich nicht gleichzeitig, sondern nacheinander verschieben, was mit dem Spektroskop deutlich zu sehen war. Das Photogramm zeigt jedoch, wie im Grün der Streifen λ 5205 allmählich verschwindet und wie der Streifen λ 5219, welcher in einer wässrigen Lösung nach Blau hin am stärksten ist, dann überall die gleiche Intensität erhält und diffuser wird, und schließlich mit der acetonigen Lösung nach Rot hin am stärksten ist.

Man kann auch sehen, wie die feinen Streifen im Blau und Violett sich allmählich verschieben, wie sie diffuser werden, und wie der feine violette Streifen $\lambda = 4270$ in Aceton fast verschwindet. Das breite Band im Violett breitet sich nach beiden Seiten hin aus und wird gleichzeitig schwächer.

Um den Vorgang im Gelb deutlicher zu erkennen, wurden die Grenzen der einzelnen Komponenten spektroskopisch für verschiedene Lösungsmischungen von Didymnitrat in Wasser und Aceton gemessen. Die Resultate sind in Fig. 2 linker Hand nach Wellenlängen und rechter Hand nach Beobachtungszahlen graphisch dargestellt und es ist dabei soweit wie möglich die relative Intensität angezeigt.

Eine merkliche Änderung tritt ersichtlich erst ein, wenn man die wässrigen und die acetonigen Lösungen im Verhältnis 4:6 zueinander mischt. Dann sind die drei Streifen in der Gruppe nämlich $\beta\gamma\delta$ von gleicher Intensität und der Streifen α, $\lambda = 5955$ kommt eben zum Vor-

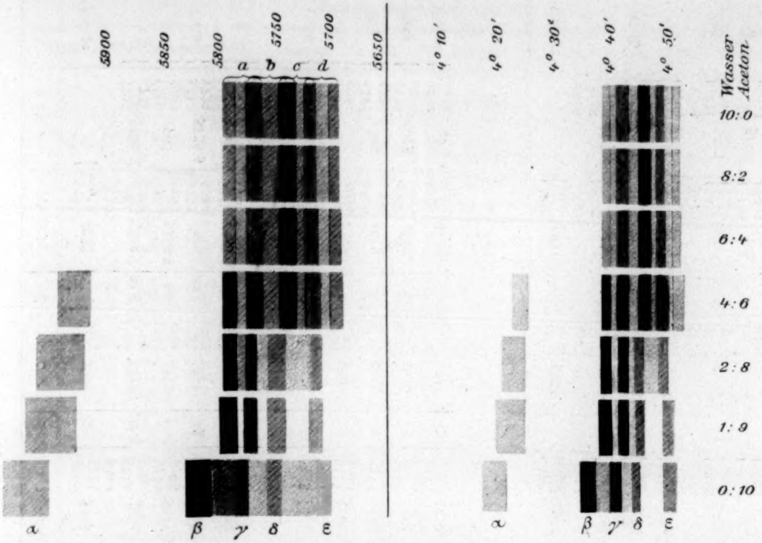


Fig. 2.

schein. Beim Verhältnis 2 : 8 ist der Streifen α, $\lambda = 5737$ heller und nach Rot verschoben, der Streifen γ, $\lambda = 5767$ schmaler, der Streifen β, $\lambda = 5788$ dunkler und der äußerste Streifen α, $\lambda = 5955$ noch weiter nach rot hin verschoben. Der Streifen ε, $\lambda = 5718$ andererseits ist ein wenig nach Blau hin verschoben und der letzte Streifen $\lambda = 5695$ ist verschwunden. Der Streifen δ, $\lambda = 5737$ bleibt dann stehen, die anderen verschieben sich noch mehr, die drei Streifen γ, $\lambda = 5667$, β, $\lambda = 5788$ und α, $\lambda = 5955$, nach Rot hin und ε, $\lambda = 5718$ weiter nach Blau hin.

Liveing[1]) spricht in seiner Abhandlung von „the apparent shift of the positions of greatest absorption in the bands in yellow and green", aber es scheint ihm nichts besonders dabei aufgefallen zu sein. Er hält es für möglich, daß „the apparent shift merely an overlapping of the bands due to an increase of width" ist.

Ob die oben sogenannten Komponenten nur durch das Übereinanderliegen von breiten Bändern *a, b, c, d* (siehe die linke Figur) entstehen, oder ob sie derartig unscharfe Absorptionsstreifen sind, daß das Gebiet zwischen ihnen nicht vollständig hell ist, ließ sich nicht entscheiden. Ich habe sie in den Tabellen als Absorptionsstreifen behandelt, da dies ihre Darstellung vereinfacht und der Sinn der Verschiebung derselbe ist, ob man sie als verschobene Streifen oder als Teile von Bändern ansieht, die eine andere Lage haben. Daß aber die augenscheinliche Verschiebung nicht von einer bloßen Ausbreitung der Bänder nach beiden Seiten herrühren kann, läßt sich feststellen. Denn wäre das der Fall, so müßte die eine Grenze nach Rot hin, die andere weiter nach Blau hin rücken. Aus der Zeichnung sieht man aber, daß beide Grenzen in derselben Richtung verschoben werden, obwohl der Streifen etwas breiter wird. Man könnte etwa sagen, daß kein Band sich nach Blau hin verschiebt, sondern daß das Band *c* sich so viel mehr nach Rot hin verschiebt, als das Band *d*, daß ihre Grenzen auseinander rücken und man deshalb keine Streifen zwischen δ und ε in dem Spektrum der acetonigen Lösung sehen kann. Aber dann müßte man auch sagen, daß das Band *d* ausnahmsweise schmäler anstatt breiter geworden wäre.

Da die Photogramme der Übergänge zu den Lösungen in den anderen Lösungsmitteln ungefähr dieselben Vorgänge zeigten, sind sie, wie S. 824 mitgeteilt, hier nicht mitreproduziert.

Nachdem es festgestellt war, welche Streifen nach der Verschiebung einander entsprechen, wurde die Lage aller Streifen für die verschiedenen Lösungen gemessen. Ihre Wellenlängen sind dann von denjenigen der entsprechenden Streifen einer wässrigen Lösung subtrahiert und in der folgenden Tabelle die Differenzen neben die gefundenen Wellenlängen für jedes Lö-

1) G. Liveing, loc. cit.

Didymnitrat.

	Wasser	Methylalkoh.	Diff.	Aceton	Diff.	Äthylalkohol	Diff.	Propylalkoh.	Diff.	Isobutylal.	Diff.	Amylalkohol	Diff.	Allylalkohol	Diff.	Glyzerin	Diff.
Orange		5988 5918 5953		5995 5953 5974		5966 5924 5945		5966 5914 5940		5942 5920 5931		5975 5926 5950,5		5963 5935 5949		5950 5908 5929	
		5850				5849		5844		5836		5858		5836		5836	
	5795 5784 5789,5	5824 5800 5812	22,5	5828 5808 5818	26,5	5814 5794 5804	14,5	5796 5780 5788	−1,5	5805 5774 5789,5	0	5800 5790 5795	4,5	5797 5773 5785	−4,5	5796 5781 5788,5	−1
	5776 5760 5768	5780 5765 5772,5	4,5	5785 5774 5779,5	11,5	5780 5765 5772,5	4,5	5772 5758 5765	−3			5769 5762 5765,5	−2,5				
Gelb	5747 5732 5739,5	5757 5742 5749,5	10,5	5757 5745 5751	13	5751 5742 5746,5	7	5746 5737 5741,5	2,5			5748 5740 5744	4,5			5760 5748 5754	14,5
	5723 5713 5718	5716 5700 5708	−10	5713 5697 5705	−13	5713 5697 5705	−13	5713 5697 5705	−13	5720 5700 5710	−8	5712 5696 5704	−14	5722 5707 5714,5	−3,5	5714 5699 5706,5	−11,5
	5701 5691 5696																
	5680	5677		5676		5677		5670		5682		5673		5680		5690	
Grün	5220 5201 5210,5	5245 5217 5231	20,5	5250 5213 5235	24,5	5243 5217 5230	19,5	5242 5217 5229,5	19	5236 5216 5226	15,5	5242 5217 5229,5	19	5233 5220 5226,5	16	5240 5212 5226	15,5
Grün	5124 5085	5127 5081 5102		5122 5086 5104		5123 5090 5106,5		5127 5082 5104,5		5152 5092 5122		5123 5083 5103		5130 5080 5105		5130 5092 5111	
Blau	4811 4799 4805	4820 4806 4813	8	4819 4805 4812	7	4820 4808 4814	9	4813 4799 4806	1	4816 4804 4810	5	4814 4802 4808	3	4814 4802 4808	3	4824 4810 4817	12
Blau	4678 4668 4673	4688 4676 4682	9	4692 4680 4686	13	4690 4680 4685	12	4686 4676 4681	8	4685 4675 4680	7	4688 4678 4683	10	4688 4678 4683	10	4690 4680 4685	12
Violett	4262 4254 4258	4275 4265 4270	12	4276 4266 4271	13	4276 4266 4270	12	4274 4264 4269	11	4270 4262 4266	8	4272 4262 4267	9	4269 4261 4265	7	4277 4267 4272	14

Ceriumnitrat.

	Wasser	Methylalkoh.	Diff.	Aceton	Diff.	Äthylalkohol	Diff.	Propylalkoh.	Diff.	Isobutylal.	Diff.	Amylalkohol	Diff.	Allylalkohol	Diff.	Glyzerin	Diff.
Orange		5982 5920 5951		5995 5915 5955		5975 5908 5941,5		5980 5908 5944						5960 5908 5934			
	5816	5820		5828		5823		5820		5823		5824 5813,5		5828		5828	
	5798 5786 5792	5803 5790 5796,5	4,5	5806 5793 5799,5	7,5	5797 5790 5793,5	1,5	5800 5790 5795	3	5786		5803 5795 5799	7	5815 5791 5803	11	5790 5773 5781,5	
Gelb	5776 5758 5767	5780 5761 5770,5	3,5	5783 5763 5773	6	5780 5768 5774	7	5778 5765 5771,5	4,5			5771 5761 5766	−1	5780 5762 5771	4	5760 5747 5753,5	
	5726 5704 5715	5714 5691 5702,5	−12,5	5712 5691 5701,5	−13,5	5714 5693 5703,5	−11,5	5714 5694 5704	−11			5717		5710 5690 5700	−15	5708 5691 5699,5	−15,5
	5704	5678		5678		5672		5671		5678		5680		5667		5691	
Grün	5231 5215 5223	5241 5215 5228	5	5247 5209 5228	14	5243 5218 5230,5	7,5	5240 5219 5229,5	6,5	5241 5218 5229,5	6,5	5241 5217 5229	6	5241 5212 5226,5	3,5	5238 5212 5225	2
„	5130 5092 5111	5126 5092 5109		5124 5095 5109,5		5122 5092 5107		5131 5113 5122				5128 5096 5112		5122 5095 5108,5		5131 5091 5111	

Neodymnitrat.

	Wasser		Methylalkoh.		Diff.	Aceton		Diff.	Äthylalkohol		Diff.	Propylalkoh.		Diff.	Glyzerin		Diff.
Orange			5988 5936	5962		6027 5977	6002		5970 5925	5947,5		5960 5925	5942,5		5942 5895	5918,5	
	5823		5862			5876			5859			5860					
	5797 5784	5790,5	5824 5800	5812	21,5	5840 5814	5827	36,5	5797 5791	5794	3,5	5794			5789		
	5773 5760	5766,5	5785 5768	5776,5	10	5791 5780	5785,5	19	5785 5774	5779,5	13	5775			5768		
Gelb	5740 5730	5735	5757 5744	5750,5	15,5	5754 5733	5743,5	8,5	5758 5747	5753,5	18,5				5751 5738	5744,5	9,5
	5720 5710	5715	5713 5698	5705,5	—9,5	5699 5686	5692,5	—22,5	5719 5700	5709,5	—5,5	5720 5700	5710	—5			
	5698 5690	5694													5705 5685	5695	1
	5690		5678			5680			5680			5680			5678		
Grün	5221 5217 5208 5202	5211,5	5247 5220	5233,5	22	5250 5213	5231,5	20	5240 5221	5230,5	19	5236 5214	5225	14,5	5231 5202	5216,5	5
Grün	5132 5087		5121 5094			5122 5086			5123 5092			5125 5107			5122 5087		
Blau	4678 4668	4673	4690 4680	4685	12	4689 4677	4683	10	4690 4678	4684	11	4687 4677	4682	9			
Violett	4262 4254	4258	4275 4265	4270	12	4275 4265	4270	12	4276 4266	4271	13	4274 4264	4269	11			

Didymnitrat.

Wasser	Ameisensäure	Diff.	Essigsäure	Diff.	Phosphorsäure	Diff.	Buttersäure	Diff.	Salpetersäure	Diff.	Salzsäure	Diff.	Karbolsäure	Diff.
			6025 5967 5996		5883		5883 5822 5852		6025 5950 5987					
5789	5817	38	5851	62			5819	30	5870	81	5843	54		
5760	5784	24	5830	70	5828	68	5794	34	5828	68	5799	39	5805	45
5738	5768	30	5802	64	5795	57	5770	32	5800	62	5762	28	5768	30
5718	5742	24	5744	26	5745	27	5744	26	5726	8	5726	8	5726	8
5233	5235	2	5251	18	5248	15	5238	5	5257	24	5240	7	5240	7
5218	5220	2	5239	21	5233	15	5215	—3	5240	22	5223	5		
5124	5138	14	5130	6	5126	2	5121	—3	5120	—4	5143	19	5133	9
4828	4832	4	4845	17	4824	—4	4830	2	4842	14	4835	7	4840	12
4762	4771	9			4766	4	4763	1			4769	7		
4700	4706	6	4715	15	4702	2	4706	6			4706	6		
4447	4452	5	4460	13	4448	1	4448	1			4450	3		

sungsmittel gestellt. Dieselbe Konzentration 1 gr Salz in 10 ccm Lösungsmittel für Didym und Neodym, 1 gr Ceriumnitrat in 2 ccm Lösungsmittel sind gebraucht. Auch betrug wieder die Dicke des Troges 15 mm.

Die Messungen im Blau haben einen Fehler von 2 bis 4 Proz.

In den Tabellen und auf den Platten sind die Lösungsmittel nach wachsenden Brechungsexponenten geordnet. Bei breiten Streifen sind jedesmal erst die Begrenzungen und daneben die Nickellinie der Absorptionsstreifen angegeben.

Fig. 3 gibt die Spektra von Didymnitrat in den verschiedenen Lösungsmitteln. Das untere Bild jedes Doppelspektrum, welches als Vergleichsbild dient, ist das Spektrum von Didymnitrat in Wasser. Die oberen Bilder sind die Spektra von Didymnitrat in resp. Methylalkohol, Aceton, Äthylalkohol, Propylalkohol,

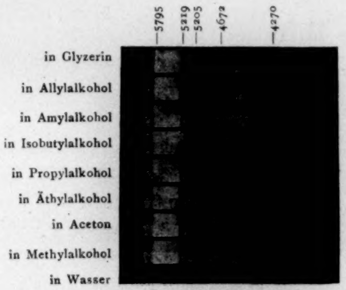


Fig. 3.
Didymnitrat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.
Didymnitrat: Lösungsmittel = 1 : 10, Trogdicke = 15 mm.

Isobutylalkohol, Amylalkohol, Allylalkohol und Glyzerin. Die Konzentration war 1 gr Salz zu 10 ccm Lösungsmittel, die Trogdicke war 15 mm.

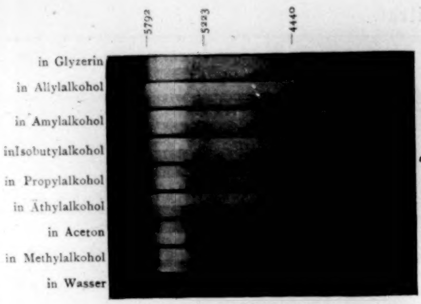


Fig. 4.
Ceriumnitrat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Cerium: Lösungsmittel = 1 : 2, Trogdicke 15 mm.

Auf Fig. 4 sind die Spektra von Ceriumnitrat in den verschiedenen Lösungsmitteln zu sehen. Das Vergleichsbild, welches unten steht, ist das Spektrum von Ceriumnitrat in Wasser. Die oberen Spektra sind vom Ceriumnitrat in

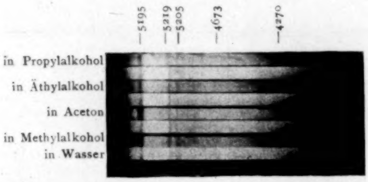


Fig. 5.
Neodymnitrat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Neodymnitrat: Lösungsmittel = 1 : 10, Trogdicke = 15 mm.

Methylalkohol, Aceton, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Allylalkohol und Glyzerin gewonnen. Die Konzentration war 1 gr Salz zu 2 ccm Lösungsmittel, die Dicke des Troges 15 mm.

Fig. 5 gibt die Spektra von Neodymnitrat in Wasser, Methylalkohol, Aceton, Äthylalkohol und Propylalkohol. Unten ist jedesmal das Spektrum von Neodymnitrat in Wasser, oben sind die Spektra von den anderen Lösungsmitteln resp. Die Konzentration war 1 gr Salz in 10 ccm Lösungsmittel, die Dicke des Troges 15 mm.

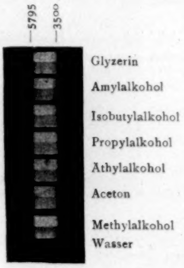


Fig. 6.
Didymnitrat in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit Quarzprismen aufgenommen. Didymnitrat: Lösungsmittel = 1 : 10, Trogdicke 15 mm.

Die drei Figuren 3 bis 5 sind alle mit dem Rutherfordschen Prisma gemacht worden.

Fig. 6 ist mit den Quarzprismen gemacht worden. Sie gibt das Spektrum von Didymnitrat in Wasser, jedesmal als Vergleichsbild, welches unten steht, oben die Spektra in Methylalkohol, Aceton, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol und Glzyerin. Dieselbe Konzentration und Trogdicke war gebraucht wie für Platte II.

Die Photogramme Fig. 3 bis 6 zeigen, wie die Spektra des gelösten Salzes in den verschiedenen Lösungsmitteln aussehen. Hätte man stärkere Lösungen benutzt, so würden die Photogramme mehr Kontraste gehabt und bessere Bilder geboten haben; aber dann hätte man auf Fig. 3, 4 und 5 nicht die Änderungen in der gelben Gruppe sehen können.

Die Brechungsexponenten der verschiedenen Lösungen wurden nicht gemessen. Wenn man annimmt, daß die Reihenfolge der Lösungsmittel, nach wachsendem n geordnet, durch Lösung des Salzes nicht geändert ist, was sehr wahrscheinlich ist, so sieht man aus den Tabellen, daß die Verschiebung bei den alkoholischen Lösungen im Durchschnitt für diejenigen am größten sind, die die kleinsten Brechungsexponenten besitzen. Doch darf man das nicht als sicher aufstellen, solange man die Brechungsexponenten dieser Lösungen selbst nicht gemessen hat.

Die Lösung in Glyzerin steht als eine Ausnahme zu dem Obengesagten in Widerspruch. Die Verschiebungen im Blau und Violett sind hier größer als im Grün und Gelb. Die Streifen, besonders im Gelb, sind schärfer abgegrenzt. Das breite Band im Violett scheint verschoben zu sein, anstatt nach beiden Seiten ausgebreitet, wie es für die anderen Lösungsmittel stattfindet.

Didymnitrat ist auch in einigen Säuren gelöst und es sind dabei die Verschiebungen der Streifen gemessen worden. Da es aber möglich ist, daß hier irgendeine chemische Reaktion stattfindet, so ist die Sache wahrscheinlich zu kompliziert, um aus den Zahlen etwas schließen zu dürfen.

2. Wässrige Lösungen von verschiedenen Konzentrationen.

Liveing[1]) hat die Nitrate, Chloride und Sulfate von Didym und Erbium in wässrigen

1) G. Liveing, loc. cit.

Lösungen von verschiedenen Konzentrationen untersucht. Zu einer verdünnten Lösung nahm er jedesmal einen entsprechend dickeren Trog, damit die Menge des gelösten Salzes dieselbe blieb. Als seine konzentriertesten Lösungen wählte er 611,1 gr des Didymnitrats zu einem Liter Wasser, 462,9 gr des Didymchlorids und 58,11 gr des Didymsulfats. Für die meisten seiner Bilder und Beobachtungen hatten seine Tröge eine Dicke von 38 mm bis 305 mm. Aber für einige brauchte er Tröge von 5 mm und 6,7 mm Dicke.

In einem entsprechend dickeren Trog blieb die Menge des Salzes in jeder weiterhin verdünnten Lösung dieselbe, aber der Grad des Dissoziation war ein anderer. Wenn die Ionen in der Erzeugung von Absorptionsstreifen eine Rolle spielen, sollte das Spektrum von einer verdünnten Lösung anders aussehen als dasjenige von einer sehr konzentrierten Lösung.

Aus seinen Beobachtungen erhielt Liveing das Resultat, daß es keinen bedeutenden Unterschied in den Spektren gibt. Er bemerkte nur, daß die Absorptionsstreifen einer konzentrierten Lösung etwas breiter und diffuser sind. Für eine dünne Schicht, 5 oder 6,7 mm, erwähnt er, daß die Komponenten der gelben Gruppe bei einer konzentrierten Lösung sich etwas anders verhalten, aber seine Bilder zeigen es nicht. Für verdünnte Lösungen des Nitrats, Chlorids und Sulfats von Didym fand Liveing die Spektra einander vollständig gleich. Dies Resultat scheint, wie er sagt, die Ostwaldsche Hypothese zu bestätigen, daß, wenn die Spektra verdünnter Lösungen von Salzen desselben Metalls einander gleich sind, das Spektrum von den Metallionen herrührt. Seine anderen Resultate erachtet er hingegen jeder Ionenhypothese der Absorptions-Erscheinungen für widersprechend.

Im Jahre 1886 beobachtete Becquerel[1]) eine Verschiebung der stärksten Bänder des Didymnitratstreifens von $\lambda = 5790$ zu $\lambda = 5745$, wenn er die Lösung verdünnte. Die Verschiebung, meinte er, hinge von dem veränderten Brechungsexponenten ab. Seine konzentrierte Lösung hatte einen Brechungsexponent 1,4388, seine verdünnte 1,3454.

Die Ursache dafür, das Liveing keine Verschiebungen bemerkt hat, ist, glaube ich, eine dreifache. Seine stärksten Lösungen waren nicht konzentriert genug, er hat mit zu dicken Schichten gearbeitet, und er hat nicht zwei Bilder gleichzeitig photographiert.

Wenn die Lösung nicht gesättigt ist, so ist zu einem ziemlich hohen Grade in einer wässrigen Lösung Dissoziation vorhanden. Es war möglich, 30,5 gr Didymnitrat in 10 ccm Wasser aufzulösen; eine solche Lösung enthielt dann fast das Sechsfache der konzentriertesten Lösung von Liveing. Bei einer Lösung der von Liveing benutzten Konzentration konnte auch ich fast keinen Unterschied von dem Spektrum einer verdünnten Lösung bemerken.

Benutzt man eine zu dicke Schicht, so erscheint die Absorptionsgruppe im Gelb als ein breites schwarzes Band, und die einzelnen Komponenten kommen nicht zur Geltung. Die Schichtdicken für die folgende Fig. 7 waren resp. 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 30 und 40 mm, diejenige für die Bilder von Liveing waren meistens 38 mm bis 305 mm dick.

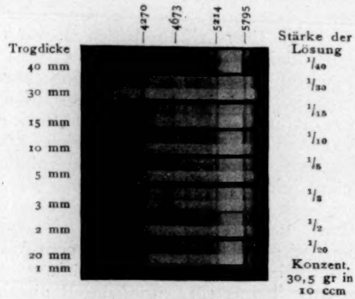


Fig. 7.
Wässrige Lösung von Didymnitrat zu verschiedenen Konzentrationen mit entsprechend dickeren Schichten. Konzentrierte Lösung 30,5 gr in 10 ccm.

Wenn man nicht gleichzeitig ein Vergleichsbild mit photographiert, so kann die Platte sich etwas verschieben, wenn man die Kassette nach unten oder nach oben bewegen muß, um das nächste Bild zu bekommen. Deshalb konnte wahrscheinlich eine Verschiebung der Streifen auf den Platten von Liveing nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden, falls überhaupt eine solche vorhanden war.

Fig. 7 gibt die Spektra der wässrigen Lösungen vom Didymnitrat bei verschiedenen Konzentrationen. Als Vergleichsbild ist $^1/_{20}$ der konzentriertesten Lösung in einem Trog, 20 mm dick, gebraucht. Das Spektrum steht unten. Die anderen Spektra oben sind mit $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{15}$, $^1/_{30}$, $^1/_{40}$ der konzentrierten Lösung in Trögen 1, 2, 3, 5, 10, 15. 30, 40 mm dick erhalten.

Aus Fig. 7 sieht man im Gegensatz zu den Resultaten von Liveing, daß alle Streifen einer sehr konzentrierten Lösung eine andere Lage besitzen, als diejenige einer verdünnten Lösung. Die violetten, blauen und grünen Streifen sind nach den längeren Wellenlängen hin verschoben und die Gruppe im Gelb hat für die konzentrierte Lösung eine auffallende

1) H. Becquerel, C. R. **102**, 106—110, 1886.

Ähnlichkeit mit derselben Gruppe bei einer alkoholischen Lösung. Auch kann man mit dem Spektroskop sehen, daß der neue Streifen im Orange $\lambda = 5955$ ca gleichfalls für eine konzentrierte Lösung ebenso zum Vorschein kommt, wie für die Lösungen in Alkohol, Aceton und Glyzerin.

Die Resultate dieser zweiten Untersuchung über wässrige Lösungen von verschiedenen Konzentrationen hängen mit denen der ersten Untersuchung über die Kundtsche Regel einigermaßen zusammen. Die erste Untersuchung hat gezeigt, daß für diese benutzten Salze das Brechungs- und Dispersionsvermögen mit der Verschiebung der Absorptionsstreifen wenig zu tun hat. Da es aber bekannt ist, daß der Grad der Dissoziation in einer alkoholischen Lösung bedeutend kleiner ist, als in einer wässrigen Lösung von derselben Konzentration, liegt die Vermutung nahe, daß die Dissoziation die Hauptrolle in der Änderung des Spektrums, in diesem Falle wenigstens, spielen möchte. Wäre diese Hypothese haltbar, so müßte das Spektrum einer sehr konzentrierten wässrigen Lösung sich ähnlich wie dasjenige einer alkoholischen verhalten. Die sehr konzentrierte Lösung, 30 gr Didymnitrat in 10 ccm Wasser, war speziell zum Zweck der Prüfung dieser Auffassung hergestellt, und die Beobachtung gibt eine Bestätigung der Hypothese, insofern als ihr Spektrum sehr ähnlich dem Spektrum einer alkoholischen Lösung ist.

In diesen Lösungen sind wahrscheinlich Moleküle und Ionen zusammen vorhanden. Diese bilden dann ein Stadium zwischen einer sehr verdünnten und einer sauren Lösung, wenn die Annahme richtig ist, daß in einer sauren Lösung fast keine Moleküle in Ionen zerlegt sind. Liveing hat Chlorwasserstoff in eine neutralalkoholische Lösung von Didymchlorid eingeleitet, bis die Lösung sauer war. Das Spektrum dieser sauren Lösung hatte keine Streifen im Blau und Violett, die zweite Gruppe im Grün λ 4270 war auch verschwunden, die erste im Grün λ 4673 viel schwächer. Die Gruppe im Gelb dagegen war viel stärker, ihre Streifen waren durch klare helle Teile getrennt, und die ganze Gruppe im Gelb war viel breiter und weiter nach Rot hin verschoben.

Nimmt man an, daß nach der Ostwaldschen Hypothese das Spektrum einer wässrigen Lösung von den Ionen herrührt, andererseits, daß eine saure Lösung sehr viel weniger Metallionen enthält, so muß man auch annehmen, daß das oben beschriebene Spektrum einer sauren Lösung von den Molekülen herrührt. Nach dieser Hypothese hätte man dann in den neutralalkoholischen und gesättigten wässrigen Lösungen nebeneinander Absorptionsstreifen, die von den Molekülen und solche, die von den Ionen erzeugt werden.

Bei einer sauren Lösung sind die Streifen im Blau und Violett und eine Gruppe im Grün nicht vorhanden; diese Streifen würden demnach von den Ionen herrühren. Die Streifen im Gelb und in der anderen Grüngruppe haben eine Lage ähnlich der Lage dieser Gruppen in einer verdünnten wässrigen Lösung, nur weiter nach Rot hin. Sie werden von den Molekülen, und die entsprechenden der verdünnten Lösung von den Ionen herrühren.

Um nach dieser Hypothese die Sache zu erklären, könnte man sich vorstellen, daß bei einer verdünnten Lösung in diesem Falle das Molekül in zwei Ionen von ungleichem Charakter geteilt worden ist. Die eine Ionenart ist fähig, die kleineren Schwingungen aufzunehmen, die die Streifen im Blau und Violett und teilweise im Grün zum Vorschein bringen. Die anderen Ionen dagegen sind so gebildet, daß sie nur die langsameren Schwingungen aufnehmen können, und die erzeugen die Streifen im Gelb und vielleicht die erste Gruppe im Grün $\lambda = 5210$ ca. Diese Ionen müssen dann ähnlichen Bau haben wie die Moleküle selbst, da die Lage ihrer Streifen nicht sehr verschieden ist von der Lage der Streifen, die in einer sauren Lösung von den Molekülen hervorgerufen werden.

Es ist möglich, daß das Brechungs- oder Dispersionsvermögen auch einen Einfluß in der Verschiebung ausübt. Die Lösung in Glyzerin war der wässrigen Lösung von derselben Konzentration ähnlicher, als irgendeiner von den anderen organischen Lösungen. Möglich ist es, daß das Salz sich in dem im Glyzerin enthaltenden Wasser aufgelöst hat. Dann wäre die große merkliche Verschiebung im Blau und Violett bei der Lösung in Glyzerin nur von dem großen Brechungs- und Dispersionsvermögen des Glyzerins abhängig. Es würde vielleicht interessant sein, die Lage der Streifen in sauren Lösungen von allen den Lösungsmitteln zu messen, die in den vorhergehenden Untersuchungen gebraucht waren, denn wenn die obengenannte Hypothese haltbar ist, so sollte man bei sauren Lösungen durch eine Verschiedenheit der Grade der Dissoziation gestört werden, und es wäre dann vielleicht möglich, festzustellen, wie das Brechungs- und Dispersionsvermögen in der Verschiebung mitwirkt.

Um diese Hypothese auf genauere Weise zu prüfen, müßte man den Dissoziationsgrad in den neutralen Lösungen, die in dieser Untersuchung gebraucht waren, durch Messungen bestimmen. Dann könnte man diese Zahlen mit der Reihenfolge der Verschiebungen vergleichen und daraus sehen, ob die Lösungen, deren Streifen in der gelben Gruppe am meisten nach Rot hin

verschoben werden, auch diejenigen sind, welche die kleinste Dissoziation haben.

Ähnliche Messungen sollten auch für Salze der anderen seltenen Erden, nämlich Samarium, Erbium und Praseodym, gemacht werden.

3. Der Meldesche Effekt.

Im Jahre 1865 hat Melde[1]) bemerkt, daß das Spektrum von einer Mischung zweier Lösungen ein anderes war, als wenn er die Lösungen hintereinander gestellt spektroskopisch untersuchte. Der für die Mischung verwandte Trog war doppelt so dick wie der für die getrennten Lösungen. Bei einer Karmin- und einer Kaliumdichromatlösung waren die Absorptionsstreifen der Mischung in der Richtung der kleineren Wellenlängen verschoben. Bei den Mischungen von anderen Lösungen fand er eine Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung. Mit verbessertem Apparate hat Bostwick[2]) 1889 diese Untersuchungen von Melde wiederholt und die Erscheinung bestätigt.

Wenn diese Verschiebung durch keine chemische Reaktion hervorgerufen ist, so sagt sie aus, daß die Ionen oder Moleküle, die die Absorptionsstreifen verursachen, in einer Mischung einen Einfluß aufeinander ausüben. Von den organischen Farbstoffen, die Melde und Bostwick gebrauchten, ist wenig bezüglich ihres chemischen Verhaltens in Mischungen bekannt. Deshalb schien es von Interesse zu sein, diese Erscheinung für eine Mischung zu untersuchen, worin selbst keine vermutliche chemische Reaktion stattfinden konnte. Denn der genannte Einfluß der Ionen oder Moleküle aufeinander würde nur dann bewiesen sein, wenn man die Meldesche Erscheinung bei einer Mischung von Lösungen gefunden hat, deren Absorptionsstreifen von Metallionen oder Molekülen herrühren. Die Salze der seltenen Erden in Wasser gelöst bieten solche reaktionsfreie Lösungen an. Ihre Streifen sind auch so viel feiner und schärfer, als die der organischen Farbstoffe, daß die Größe der Verschiebung mit größerer Genauigkeit gemessen werden sollte.

Die Erscheinung bei Karmin- und Kaliumdichromatlösungen wurde zuerst bestätigt. Mit einem total reflektierenden Prisma vor dem Spalt, wobei das Spektrum der Mischung und dasjenige der getrennten Lösungen gleichzeitig übereinander standen, war die Verschiebung sehr deutlich zu sehen.

Dieselbe Methode wurde dann für Lösungen der seltenen Erden angewandt. Bei den Nitraten von Didym und Cerium, von Didym und Erbium, von Neodym und Cerium, von Cerium und Erbium, von Neodym und Erbium, war in keinem Falle irgendeine Änderung in den Streifen zu bemerken. Diese Untersuchungen wurden bei verschiedenen Verdünnungen gemacht.

Um zu sehen, ob eine Kaliumdichromatlösung eine Verschiebung bei dem Salze einer seltenen Erde hervorrief, wie sie bei einer Karminlösung hervorgebracht war, wurden die Spektra von einer Mischung von Didymnitrat und Kaliumdichromat und von einer Hintereinanderstellung dieser Lösungen verglichen. Keine Verschiebung war zu bemerken. —

Die Anregung zu den vorstehenden Untersuchungen verdanke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Voigt. Es ist mir ein Bedürfnis, ihm an dieser Stelle meinen Dank dafür auszusprechen, sowie für den teilnehmenden Rat, mit dem er mir im Laufe meiner Arbeit zur Seite stand.

(Eingegangen 7. September 1906.)

[1]) F. Melde, Pogg. Ann. **124**, 91—94, 1865; Pogg. Ann. **126**, 264—285, 1865.

[2]) A. E. Bostwick, Sill. Journ. **37**, 471, 1889; Fortschr. der Phys. **2**, 86, 1889.

Über die theoretische Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen.

Von Boris Weinberg.

Der Begriff „flüssiger Kristall" hätte einen inneren Widerspruch, wenn wir den kristallinischen Zustand der Materie mit dem festen Zustande derselben identifizierten, wie es seinerzeit Herr Tammann machte.

Wirklich ruht der Unterschied zwischen den kristallinischen und amorphen Körpern auf der Verschiedenheit oder Gleichheit der Eigenschaften — unter anderem der Elastizitätskräfte — derselben in verschiedenen Richtungen. Der Unterschied zwischen festen und flüssigen (tropfbaren und gasförmigen) Körpern beruht aber auf der Größe der Kräfte, welche für eine Formänderung derselben nötig ist. Da diese Unterschiedsmerkmale, von denen eines qualitativ und das andere quantitativ ist, ganz verschieden sind, so kann man wohl feste, weiche, fließende und flüssige amorphe Körper annehmen, so wie auch die Existenz der festen, weichen, fließenden und auch flüssigen Kristalle theoretisch zulassen.

Doch gegen solch eine einfache Betrachtung kann man eine Erwiderung machen. Man kann nämlich fragen, ob nicht außer dem quantitativen Unterschied zwischen den Kräften der festen und der flüssigen Körper noch ein qualitativer Unterschied — in den Gesetzen dieser Kräfte — existiere und ob nicht derselbe Unterschied zwischen den kristallinischen und amorphen Körpern vorhanden sei. Dann könnten der kristallinische und der feste Körper

kraft solches besonderen und ihres allgemeinen Kraftgesetzes identifiziert werden.

Die Frage kann nur auf Grund der Experimentaluntersuchungen eine Antwort bekommen. Wir wissen, daß typische elastische — amorphe und kristallinische — feste Körper eine Kraft

$$f = N\alpha, \qquad (1)$$

wo N der Scherungsmodul ist, auf die Einheit der Fläche, welche eine Verschiebung von Winkel α erlitten hat, ausüben. Typische Flüssigkeiten, bei einer Winkelgeschwindigkeit α' der Verschiebung, üben eine Kraft

$$f = \eta \alpha', \qquad (2)$$

wo η der Koeffizient der inneren Reibung ist, aus. Die Gleichung (2) entspricht einem Relaxationsgesetze

$$f = f_0 e^{-t/T}, \qquad (3)$$

wo

$$T = \frac{\eta}{N} \qquad (4)$$

— der Relaxationszeit ist. Nach den Versuchen von Schwedoff[1]) über das elastische Verhalten von $^1/_2$- und 1-prozentigen wässrigen Gelatinelösungen ist für Kräfte, welche die Elastizitätsgrenze $N\lambda$ dieser Flüssigkeiten nicht übersteigen, die Gleichung (1) gültig; für größere Kräfte aber bekommt man mit der Zeit eine gleichförmige Bewegung mit einer Winkelgeschwindigkeit α', welche der Gleichung

$$f = N\lambda + NT\alpha' \qquad (5)$$

gehorcht. Die Gleichung (5) entspricht folgender Abhängigkeit der Koeffizienten der inneren Reibung von α'

$$\eta = NT + \frac{N\lambda}{\alpha'} \qquad (6)$$

und folgendem Relaxationsgesetze

$$f = N\lambda + (f_0 - N\lambda) e^{-t/T}. \qquad (7)$$

Die Gesetze (2), (3) und (4) sind nur spezielle Fälle der allgemeineren Gesetze (5), (6) und (7), wenn λ — praktisch oder absolut — gleich null ist.

Für typische, plastische, amorphe Körper — Pech, Wachs, Kolophonium —, gelten dieselben Gesetze (2) und (3), wie für Flüssigkeiten. Für getrocknete Gelatine und für Kopallack — auch amorphe Körper — eignet sich aber etwas besser das Gesetz (7), wie man es aus einigen Versuchen von Reiger[2]) und De Metz[3]) schließen kann. Für Flußeis — einen kristallinischen festen Körper — zeigten meine Versuche[4]), daß der Zusammenhang von η mit α' sehr wahrscheinlich durch die Gleichung (6) ausgedrückt ist.

Diese Beispiele — besonders die letzte Tatsache — zeigen, daß zwischen festen und flüssigen Körpern, sowie zwischen kristallinischen und amorphen Körpern kein qualitativer Unterschied in den Gesetzen der Kräfte, sowie in der Größe der Kräfte vorhanden ist, und daß alle solche Unterschiede rein quantitativen Charakters sind. Als einziges Merkmal des kristallinischen Zustandes bleibt die Verschiedenheit der Eigenschaften in verschiedenen Richtungen — ein Merkmal, welches keineswegs im allgemeinen dem festen Körper, im üblichen Sinne des Wortes, zugeschrieben werden kann. Deswegen muß von den möglichen Grundlagen für die Verneinung der Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen die Identifizierung von kristallinischen und festen Zuständen endgültig ausgeschlossen werden.

Die Beseitigung dieser theoretischen Grundlage mag vielleicht etwas zur Klärung der Frage über die flüssigen Kristalle dienen.

St. Petersburg, 15.-28. September 1906.

(Eingegangen 2. Oktober 1906.)

1) Journ. de Phys. (2) **8**, 341, 1889; (2) **9**, 34, 1890.
2) Diese Zeitschr. **2**, 213, 1901.
3) „La double refraction accidentelle dans les liquides". Edition „Scientia" **26**, 55, 1905
4) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 277, 1906.

Ein Hinweis auf eine Deutung des Dulong-Petitschen Gesetzes.

Von P. Rohland.

Das von Dulong und Petit im Jahre 1818 aufgefundene Naturgesetz sagt aus, daß die Atome aller Elemente die gleiche Wärmekapazität besitzen, oder mit anderen Worten, daß

$$W \cdot A = K$$

ist, wo W die spezifische Wärme, A das Atomgewicht des betreffenden Grundstoffs, K eine Konstante bedeutet.

Letztere beträgt für die allermeisten Elemente, und zwar für solche, deren Atomgewicht größer als 30 ist, nahezu 6,4; eine kleinere Konstante weisen einige Metalloide, Wasserstoff, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Silicium und Kohlenstoff, ferner das Metall Beryllium nach den bisherigen Untersuchungen auf.

Doch haben Nilson und Pettersson für Beryllium, Weber für Kohlenstoff, Silicium, Bor nachgewiesen, daß ihre Atomwärme bei steigender Temperatur zunimmt und den Wert der Konstante erreicht.[1])

Die Dulong-Petitsche Regel erfüllt zwar in einer Hinsicht die Bedingungen, unter denen eine Zusammenfassung einer Reihe von Tatsachen als Naturgesetz bezeichnet werden kann; nämlich die, daß es andere Tatsachen mit einiger Genauigkeit voraussehen läßt;

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. I.

so, daß das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht eines etwa neuentdeckten Elementes, besonders eines solchen mit stark ausgeprägten, metallischen Eigenschaften, den Wert der Konstante haben wird; aber sie erscheint doch zufällig, solange die Ursachen dieser Tatsachenreihe, die durch die Konstante zum Ausdruck kommt, noch nicht bekannt sind.

Es könnte einleuchtend erscheinen, daß eine ganz spezifische Eigenschaft der Atome irgendeines Grundstoffes dabei eine Rolle spielt, wenn 63,5 Gewichtsteile Kupfer, 108 Gewichtsteile Silber, 75 Gewichtsteile Arsen usw. dieselbe Wärmezufuhr brauchen, um die gleiche Temperatursteigerung zu erfahren.

Nun ist über den Aggregatzustand fester Stoffe Zuverlässiges nicht bekannt; nach älterer Auffassung ist ein fester Körper im Sinne der Molekularhypothese ein solcher, dessen Molekeln nicht leicht mehr einer Verschiebung gehorchen, indem man annimmt, daß bei gegenseitiger Einwirkung der Molekeln ihre Gestalt von Bedeutung ist, durch welche verschiedene Wirkungen nach verschiedenen Richtungen erfolgen; wenn ihre gegenseitige Lage geändert wird, wird Arbeit verbraucht.[1])

Neuere Untersuchungen über die Elektronen[2]) haben eine andere Auffassung über den Aggregatzustand fester Stoffe in den Vordergrund gedrängt. Nach Mie macht es eine große Anzahl von Erscheinungen zur Gewißheit, daß die greifbare Materie eine äußerst feine Struktur besitzt, die so fein ist, daß sie auch mit den schärfsten Mikroskopen niemals beobachtet werden kann. Auch experimentell läßt sich zeigen, daß eine „Molekularstruktur“ der festen Körper vorhanden ist; auch die Größe der Moleküle läßt sich bereits berechnen.

Diese Vorstellung von der greifbaren Materie geht demnach dahin, daß sie aus einer ungeheuren Menge kleiner Partikelchen aufgebaut ist, deren Größe sehr klein ist, gegenüber ihrem gegenseitigen Abstande; zwischen ihnen sind andere materielle Verbindungen außer dem Äther nicht vorhanden. Diese Partikelchen werden durch Kraftwirkungen, die wahrscheinlich der Äther auf sie ausübt, zusammengehalten. Dieses feine Maschenwerk der Moleküle kann bewegt werden, indem der Äther durch die großen Zwischenräume hindurchschlüpft, während er selbst höchstens in ganz geringem, nicht meßbarem Betrage mitbewegt wird. Beispielsweise verhält sich so der Metallkolben einer Luftpumpe, dem Äther gegenüber, wie ein Netz.

1) Vgl. W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie.

2) G. Mie, Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen. Enke, Stuttgart.

Ein Analogon findet sich beim Aufbau des Pflanzenblattes; dieses bildet ein bleiches, weitläufiges Maschengewebe, in dem vereinzelt die grünen Chlorophyllzellen liegen. Wie nun unseren Augen das Blatt grün erscheint, weil die Sehkraft zu schwach ist, um die einzelnen grünen Punkte zu erkennen, so würde, wäre der Äther für uns sichtbar, letzterer in die Erscheinung treten, und die wenigen Moleküle für uns verschwinden.

Bleibt man bei dieser Vorstellung, daß im Vergleich zu der großen Menge Äther die Menge der festen Partikelchen sehr klein ist, und daß gegenseitige Wechselwirkungen, Beeinflussungen, Kraftwirkungen zwischen den für unsere Sinne und Instrumente nicht wahrnehmbaren, daher immateriellen Äther und den greifbaren, festen Körpern stattfinden, so kann man auch diese Wechselwirkungen als Ursachen der Dulong-Petitschen Regel erkennen. Die Eigenschaft aller einfachen Körper, die gleiche Wärmekapazität trotz ihres verschieden großen Atomgewichtes zu haben, ist nicht in den Atomen selbst begründet, sondern in den Wechselwirkungen zwischen Äther und den letzteren. Bei denjenigen Elementen, die ein großes Atomgewicht und eine kleine spezifische Wärme besitzen, ist anzunehmen, daß eine Kompensation irgendwelcher Art infolge dieser Arbeitsleistung stattfindet; und vielleicht wird sich auch von diesem Gesichtspunkt aus für die Ausnahmen der Dulong-Petitschen Regel, die bei jeder Temperatur sich noch auf die Metalloide Wasserstoff, Sauerstoff, Fluor, Schwefel, Phosphor beziehen, eine zureichende Erklärung finden.

Zieht man in Erwägung, daß die Wärme nur an der greifbaren Materie, an den Atomen, nicht an dem immateriellen Äther haftet, so gelangt man zu der Vermutung, daß die obenerwähnten Wechselwirkungen und Kraftäußerungen energetische irgendwelcher Art, die sich schließlich in Wärme umsetzen, sein können.

Vielleicht ist die Elektronenlehre bald in der Lage, die Hilfsmittel anzugeben, mit denen diese Wechselwirkungen zwischen Äther und Atomen experimentell nachgewiesen werden können, und dann auch möglich, der Dulong-Petitschen Regel einen eigentlichen Inhalt zu geben.

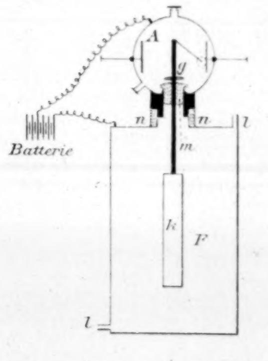
(Eingegangen 5. Oktober 1906.)

Die Ionisation in Gasen vermittels eines ungeeichten Elektroskops bestimmt.

Von Thorkell Thorkelsson.

Bei Verwendung des Blattelektroskops als Elektrometer zur Bestimmung der Ionisation der Gase hat man in der letzten Zeit, um die Genauigkeit zu erhöhen, die Ablesung mit Lupe durch eine Ablesung mit Mikroskop zu ersetzen versucht. Aber die erreichte Genauigkeit wird dadurch bedeutend eingeschränkt, daß eine der Ablesegenauigkeit entsprechende Eichung des Elektrometers sich kaum bewerkstelligen läßt. Nach meinen Erfahrungen entgehe ich diesen Schwierigkeiten durch eine Beobachtungsmethode, welche ich bei den Untersuchungen der Radioaktivität der isländischen Heißquellen im Sommer 1906 benutzt habe, und da der Bericht über diese Untersuchungen wahrscheinlich in diesem Winter nicht erscheinen kann, finde ich es angemessen, hier eine kurze Beschreibung der angewandten Methode vorauszuschicken.

In der Figur, welche einen Durchschnitt des zur Bestimmung der Radioaktivität der



Quellenluft angewandten Apparates darstellt, ist A das Blattelektrometer und F das mit dem Elektrometer unmittelbar verbundene Ionisationsgefäß. Das Elektrometer hat nur ein Aluminiumblättchen, und das aus Messing angefertigte Elektrometergehäuse ist mit zwei Fenstern, 15 mm im Durchmesser, für die Beobachtung des Blättchens versehen. Der Stiel g, welcher das Blättchen trägt, geht durch den Bernsteinstöpsel m des Elektrometers hindurch, und auf das untere Ende des Stieles kann der Zerstreuungskörper k des Ionisationsgefäßes aufgeschraubt werden. Das Elektrometer wird luftdicht an das Ionisationsgefäß angeschraubt und zwar in der Weise, daß das Elektrometer durch einen Ebonitring n vom Ionisationsgefäß isoliert wird. Die zur Untersuchung bestimmte Quellenluft wird durch das eine Zuleitungsröhrchen l in das Ionisationsgefäß eingeleitet.

Die Messung der Ionisation der Luft kann nun in folgender Weise vorgenommen werden.

Man bringt das Elektrometergehäuse in leitende Verbindung mit dem Ionisationsgefäß und ladet den Zerstreuungskörper und das Blättchen bis auf ein Potential von ca. 200 Volt. Man stellt dann das Mikroskop so ein, daß man den unteren Rand des Blättchens in der Nähe einer Marke im Mikroskop, z. B. eines Fadenkreuzes, sieht. Man notiert nun die Zeit, zu welcher der Blättchenrand die Marke im Mikroskop passiert, und schaltet darauf zwischen dem Elektrometergehäuse und dem Ionisationsgefäße ein Element ein, indem man den negativen Pol mit dem Elektrometergehäuse verbindet. Hierdurch werden die elektrischen Kräfte im Elektrometer vergrößert und das Blättchen macht demnach einen größeren Ausschlag. Man wartet nun bis der Blättchenrand die festgestellte Marke abermals passiert, und von der so erhaltenen Zeit τ in Sekunden zwischen den beiden Koinzidenzen des Blättchenrandes mit der Marke ist man imstande den Elektrizitätsverlust ε des Zerstreuungskörpers pro Sekunde zu berechnen, wenn man außerdem die elektromotorische Kraft v des Elementes und die Kapazität c des Zerstreuungskörpers in bezug auf das Ionisationsgefäß kennt, und zwar ist

$$\varepsilon = \frac{cv}{\tau}.$$

Dieses erkennt man in folgender Weise. In dem Zeitmomente t, wenn der Blättchenrand zum erstenmal die Marke passiert, hat der Zerstreuungskörper und das damit verbundene Elektrometerblättchen die Elektrizitätsmenge e und die Potentiale des Elektrometergehäuses, des Zerstreuungskörpers und des Ionisationsgefäßes sind bezw. ψ_1, ψ_2 und ψ_3. Da der Zerstreuungskörper von den beiden Konduktoren: dem Elektrometergehäuse und dem Ionisationsgefäße, vollständig umschlossen ist, hat man die Gleichung

$$e = q_{12}\psi_1 + q_{22}\psi_2 + q_{23}\psi_3, \qquad (1)$$

wo zwischen den Induktionskoeffizienten q_{12}, q_{22} und q_{23} die Gleichung

$$q_{12} + q_{22} + q_{23} = 0 \qquad (2)$$

besteht. Im Momente t' der zweiten Koinzidenz hat man ferner die mit Gleichung (1) analoge Gleichung

$$e' = q_{12}\psi_1' + q_{22}\psi_2' + q_{23}\psi_3' \qquad (3)$$

Von den drei Gleichungen (1), (2) und (3) erhält man leicht durch Subtraktion und Elimination von q_{12}

$$e - e' = q_{22}((\psi_2 - \psi_1) - (\psi_2' - \psi_1')) + q_{23}((\psi_3 - \psi_1) - (\psi_3' - \varphi_1')) \qquad (4)$$

Nun zeigt aber das Elektrometer denselben

Ausschlag in den Zeiten t und t', folglich ist die Spannungsdifferenz zwischen dem Elektrometergehäuse und dem Aluminiumblättchen in den beiden Fällen dieselbe, oder:

$$\psi_2 - \psi_1 = \psi_2' - \psi_1' \quad (5)$$

und demnach

$$e - e' = q_{23}\left((\psi_3 - \psi_1) - (\psi_3' - \psi_1')\right). \quad (6)$$

Nun ist im vorliegendem Falle $\tau = t' - t$,

$$\varepsilon = \frac{e - e'}{t' - t}, \; q_{23} = -c$$

und

$$(\psi_3 - \psi_1) - (\psi_3' - \psi_1') = -v,$$

wodurch die Gleichung (6) in die gesuchte Relation

$$\varepsilon = \frac{cv}{\tau}$$

übergeht.

Wie aus der vorhergehenden Entwickelung hervorgeht, ist man nach diesem Verfahren unabhängig von der Eichung des Elektrometers und von den Änderungen in der Form und in der Elastizität des Aluminiumblättchens, welche möglicherweise mit der Zeit statthaben können. Ferner wird in dieser Weise die an gewissen Stellen sprunghafte Bewegung des Blättchens für die Messung unschädlich gemacht.

Aus der Gleichung (6) erkennt man leicht, daß das Elektrometergehäuse und das Ionisationsgefäß beim Beginne des Versuches nicht dasselbe Potential zu haben brauchen, und daß man einen beliebig großen Spannungsunterschied verwenden kann. Ich habe auch bei meinen Versuchen eine Potentialdifferenz von ± 14 Volt mehrmals benutzt ohne Unregelmäßigkeiten bemerken zu können, und eine größere Spannungsdifferenz wird in den weitaus meisten Fällen nicht nötig sein, um eine hinreichend genaue Zeitbestimmung zu erhalten. Wenn der Potentialabfall nur einige Hunderte Volt pro Stunde beträgt, kann man mit derselben Einstellung des Mikroskopes eine Serie von Messungen ausführen, indem man den Spannungsunterschied zwischen dem Ionisationsgefäße und dem Elektrometergehäuse stufenweise verändert und jedesmal die Zeit der Koinzidenzen notiert.

Um die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens zu erläutern, sind in den folgenden Tabellen einige von mir ausgeführte Messungen wiedergegeben. Bei diesen Messungen wurde, um den notwendigen Spannungsunterschied hervorzubringen, eine Batterie von 10 Trockenelementen benutzt.

Wenn man mit dem Blattelektrometer gute Resultate erreichen will, muß man alle plötzlichen Änderungen der Temperatur und der Wärmestrahlung in der Nähe des Elektrometers vermeiden, weil Temperaturveränderungen des Elektrometergehäuses Anlaß zu Luftströmungen im Elektrometer geben, wodurch die Lage des Aluminiumblättchens verändert wird. Wenn man solchen Temperaturänderungen in der Umgebung nicht entgehen kann, ist es deshalb vorteilhaft, das Elektrometergehäuse mit dicker Pappe und Stanniol zu bekleiden.

Versuch I, 21. März 1906.

100 cm³ einer emanationshaltigen Luft wurden um $12^h 23'$ p. m. in das Ionisationsgefäß eingelassen.

Zeit der Koinzidenzen	Zeitdifferenz	Der Spannungsunterschied	Veränderung des Spannungsunterschiedes	$\frac{10000\,v}{2{,}8\,\tau}$
t	τ	$\psi_3 - \psi_1$	v	
$12^h 27' 10{,}4''$		÷ 10 × 1,4		
— 28′ 34,8″	84,4″	÷ 6 × 1,4	4 × 1,4	237
— 29′ 59,2″	84,4″	÷ 2 × 1,4	4 × 1,4	237
— 31′ 20,2″	81,0″	+ 2 × 1,4	4 × 1,4	247
— 33′ 57,6″	157,4″	+ 10 × 1,4	8 × 1,4	255
$12^h 45' 10{,}6''$		÷ 10 × 1,4		
— 46′ 22,0″	71,4″	÷ 6 × 1,4	4 × 1,4	280
— 47′ 34,4″	72,4″	÷ 2 × 1,4	4 × 1,4	276
— 48′ 47,6″	73,2″	+ 2 × 1,4	4 × 1,4	273
— 49′ 57,2″	69,6″	+ 6 × 1,4	4 × 1,4	287
— 51′ 11,0″	73,8″	+ 10 × 1,4	4 × 1,4	271
$1^h 17' 12{,}0''$		÷ 10 × 1,4		
— 19′ 22,3″	130,3″	÷ 2 × 1,4	8 × 1,4	307
— 20′ 27,0″	64,7″	+ 2 × 1,4	4 × 1,4	309
— 22′ 34,8″	127,8″	+ 10 × 1,4	8 × 1,4	313

Versuch II, 29. März 1906.

100 cm³ einer emanationshaltigen Luft wurden um $12^h 37' 30''$ p. m. in das Ionisationsgefäß eingelassen.

t	τ	$\psi_3 - \psi_1$	v	$\frac{10000\,v}{2{,}8\,\tau}$
$12^h 41' 55''$		÷ 10 × 1,4		
— 43′ 30,2″	95,2″	+ 4 × 1,4	14 × 1,4	735
— 44′ 09″	38,8″	+ 10 × 1,4	6 × 1,4	773
$12^h 46' 30''$		— 10 × 1,4		
— 47′ 29,5″	59,5″	0	10 × 1,4	840
$1^h 08' 35''$		— 10 × 1,4		
— 09′ 27,0″	52,0″	0	10 × 1,4	961
— 10′ 18,7″	51,7″	+ 10 × 1,4	10 × 1,4	967
$1^h 15' 00''$		— 10 × 1,4		
— 15′ 52,0″	52,0″	0	10 × 1,4	961
— 16′ 43,0″	51,0″	+ 10 × 1,4	10 × 1,4	980
$1^h 33' 10''$		÷ 10 × 1,4		
— 33′ 58,6″	48,6″	0	10 × 1,4	1029
— 34′ 45,9″	47,3″	+ 10 × 1,4	10 × 1,4	1057
$1^h 36' 20''$		— 10 × 1,4		
— 37′ 06,0″	46,0″	0	10 × 1,4	1087
— 37′ 52,7″	46,7″	+ 10 × 1,4	10 × 1,4	1071

Kopenhagen, 11. Oktober 1906.

(Eingegangen 13. Oktober 1906.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 78. NATURFORSCHERVERSAMMLUNG ZU STUTTGART.

J. Precht (Hannover), Strahlungsenergie von Radium.

Die bisher unentschiedene Frage, ob die Energie der von Radium mit elektrischer Ladung abgeschleuderten Teilchen ein merklicher Bruchteil der ganzen nach außen abgegebenen, durch die entwickelte Wärme meßbaren Energie ist, habe ich mit einer möglichst vollkommenen Anordnung des Eiskalorimeters von neuem der Untersuchung unterzogen. Dazu dienten 25 mg von Kristallwasser befreites und längere Zeit ausgeruhtes Radiumbromid, das in diesem Zustande als ein einheitlicher und wohl definierter Körper angesehen werden darf. Das Radium wurde zunächst für sich allein, in späteren Versuchen mit einer Bleiumhüllung von bestimmter Dicke in das Kalorimeter gebracht und die erzeugte Wärme gemessen.

Das Kalorimeter war nach Art eines Dewarschen Gefäßes mit einem Vakuummantel versehen, um es gegen äußere Störungen nach Möglichkeit zu schützen. Trotz der dadurch in den anwendbaren Bleidicken gegebenen Beschränkung wurden die Abmessungen des Kalorimeters klein gewählt, da sonst ganz unkontrollierbare Wärmeleitungseinflüsse die Ergebnisse unsicher machen. Bei der Behandlung des Kalorimeters sind alle besonders von Dieterici gesammelten Erfahrungen benutzt worden. Die Wärme wurde nach der Methode der Wägung der eingesogenen Quecksilbermengen ermittelt. Das ganze Kalorimeter einschließlich seiner zwei Eismäntel, der saugenden Kapillaren und des Wägegläschens war in einen großen Eisschrank vollständig eingebaut.

Trotz aller Vorsicht hat in Anbetracht der kleinen zur Verfügung stehenden Radiummenge nur eine Genauigkeit von 1 Proz. erzielt werden können. Das ist indessen völlig hinreichend, um die wesentlichen Versuchsergebnisse doch klar hervortreten zu lassen. Diese Ergebnisse sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Kristallwasserfreies Radiumbromid gibt eine Wärmemenge, die, auf die Stunde und 1 g Radium berechnet, 122,2 Kalorien beträgt. Diese Wärmemenge erfährt eine deutliche Zunahme, wenn man das Radiumpräparat in Blei einschließt. Bei einer Bleidicke von rund 1 mm ist die erzeugte Wärme 126,9 Kalorien. Bei einer Bleidicke von rund 3 mm hat sie mit 134,4 Kalorien ein Maximum erreicht. Weitere Steigerung der Bleidicke läßt die Wärmemenge dann unverändert.

Hieraus folgt, daß durch Absorption in Blei ein Strahlungsanteil mit dem Energiewert 12,2 Kalorien pro Gramm Radium und Stunde in Wärme verwandelt werden kann. Da elektrische und chemische Wirkungen mannigfacher Art auch oberhalb der gefundenen Bleidickengrenze zu beobachten sind, so würde deren Energiewert, nach der Fehlergrenze des Kalorimeters berechnet, kleiner sein müssen als ein Zehntel Kalorie in der Stunde.

Auf Grund der gefundenen Tatsache läßt sich eine schärfere Trennung zwischen β- und γ-Strahlen durchführen, als sie bisher möglich war. Als γ-Strahlung würde man zweckmäßig alles das bezeichnen, was durch 3 mm dickes Blei noch hindurchgeht. Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen dafür, daß man bei weitem den größten Teil der ohne Bleiabsorption beobachteten Energie als die kinetische Energie der beim Radiumzerfall fortgeschleuderten α-Strahlenteilchen aufzufassen hat.

Die Gesamtmasse der in der Stunde abgeschleuderten β-Strahlenteilchen, wenn man ihre mittlere Geschwindigkeit zu $2,5 \times 10^{10}$ cm/sec annehmen will, ergibt sich zu $1,6 \times 10^{-12}$ g.

Bemerkenswert ist ferner, daß die durch elektrische Selbstaufladung bestimmten Absorptionskoeffizienten von Blei nach Paschens Messungen für Bleidicken größer als 3,5 mm, nahe konstant und sehr klein sind.

Vergleiche der erhaltenen Wärmeabgabe des Bromradiums mit früheren ähnlich bestimmten Werten nötigen zu der Folgerung, daß im kristallisierten Radiumbromid wahrscheinlich Mischungen zweier Formen vorliegen, von denen die eine zwei, die andere sechs Moleküle Kristallwasser enthält.

(Eingegangen 12. Oktober 1906.)

R. Börnstein (Berlin), Die halbtägigen Schwankungen der Temperatur und des Luftdrucks.

In einer vor zwei Jahren veröffentlichten Studie über den täglichen Gang des Luftdrucks in Berlin[1]) versuchte ich zu zeigen, daß die Berliner Beobachtungen recht wohl mit der Auffassung vereinbar seien, welche die täglichen Druckschwankungen auf die Temperaturverhältnisse der unteren Luftschichten zurückführen will. Drückt man den Tageslauf des Luftdrucks durch eine Sinusreihe aus und betrachtet ihn also als Übereinanderlagerung von ganztägigen, halbtägigen usw. Schwankungen, so darf nicht übersehen werden, daß dies nur eine rechnungsmäßige Darstellung ist, und daß man nicht die einzelnen Glieder dieser Reihe getrennt als Ausdruck verschiedener physi-

1) Wien. Ber. **113** (2a), 721—738, 1904.

kalischer Vorgänge ansehen kann. Es fand sich für Berlin insbesondere, daß die Amplituden a_2 der halbtägigen Schwankung für Druck wie für Temperatur im Jahreslauf sehr nahe übereinstimmende Änderungen aufweisen, nämlich zwei Maxima zur Zeit der Nachtgleichen und dazwischen zwei Minima, und hierin darf man wohl eine weitere Bestätigung erblicken für das Bestehen einer nahen Beziehung zwischen denjenigen Teilen der täglichen Temperatur- und Druckänderungen, welche als halbtägige Schwankungen beider Elemente in die Erscheinung treten. Die regelmäßige und von örtlichen Verhältnissen kaum beeinflußte halbtägige Druckschwankung, welche die ganztägige Druckschwankung an Größe erheblich übertrifft, kann darnach um so eher auf die halbtägige Temperaturschwankung zurückgeführt werden, als es nach Margules möglich ist, in ihr eine freie Schwingung der Atmosphäre zu sehen, angeregt durch die halbtägige Temperaturschwankung und gleich dieser in 12stündiger Periode verlaufend.

Die gleiche Beziehung, wie damals für Berlin, habe ich seither noch für eine Anzahl anderer Orte nachweisen können. In Königsberg, Bremen, Aachen, München (nach Lamont) und Bukarest zeigt die Amplitude a_2 der halbtägigen Temperaturschwankung die gleichen jährlichen Änderungen, welche in Berlin gefunden wurden, und welche in der entsprechend für Luftdruck ermittelten Jahreskurve ebenfalls auftreten.

Konnte es hiernach als wahrscheinlich gelten, daß für die nördliche gemäßigte Zone die erwähnte Beziehung zwischen den halbtägigen Schwankungen von Druck und Temperatur besteht, so wurde die Annahme eines ursächlichen Zusammenhanges beider zunächst als bloße Arbeitshypothese für zulässig erachtet. Und daraufhin wurden einige südlicher gelegene Orte untersucht. In den Tropenstationen Bombay, Pará (nach Hann), Kwai, Batavia und Dar-es-Salam fand sich ein jährlicher Gang der halbtägigen Temperaturschwankung a_2, welcher mit demjenigen der Druckschwankung an den gleichen Orten recht wohl verglichen werden kann. Aus der südlichen gemäßigten Zone wurden die Werte von a_2 für Druck und Temperatur in Melbourne und in Fisherton (Buenos Aires) hergeleitet, und auch hier zeigten sich die beiden Maxima ungefähr zur Zeit der Nachtgleichen, außerdem aber in der Temperaturkurve von Fisherton ($-32^0 6'$ Breite) noch ein drittes (Haupt-)Maximum im Juni. Daß dies nicht etwa eine örtliche Besonderheit ist, scheint aus dem Vorkommen des gleichen Maximums in Kenilworth bei Kimberley (Südafrika, $-28^0 42'$ Breite) hervorzugehen.

Darnach möchte ich glauben, daß der Versuch einer allgemeinen Zurückführung der täglichen Luftdruckschwankung auf Temperaturänderungen der unteren Luftschichten nicht aussichtslos sei und weitere Bearbeitung zu rechtfertigen vermag.

(Eingegangen 9. Oktober 1906.)

BESPRECHUNGEN.

Comptes Rendus du Premier Congrès International pour l'Étude de la Radiologie et de l'Ionisation tenu à Liège du 12 au 14 Septembre 1905. Lex. 8. LX u. 218 u. 86 u. 56 u. 118 u. 20 u. XI S. Paris, H. Dunod & E. Pinat. 1906. 17,50 Fr.

Da die auf dem Lütticher Kongreß zum Studium der Radiologie und Ionisation gehaltenen Vorträge physikalischen Inhalts nahezu vollzählig in der Physikalischen Zeitschrift (6. und 7. Jahrgang) veröffentlicht worden sind, mag es genügen, auf das Erscheinen dieses offiziellen Kongreßberichtes hinzuweisen. Die Vorträge sind nach Klassen (physikalische bezw. biologische) und in jeder Klasse wieder nach Sprachen geordnet. Die Kongreßsprachen waren französisch, deutsch und englisch. Für jede sprachliche Gruppe ist eine besondere Paginierung eingeführt, wodurch die Handhabung des sonst so schön ausgestatteten Buches nicht gerade erleichtert wird.

Max Iklé.

(Eingegangen 26. Juli 1906.)

F. De Montessus de Ballore, Les Tremblements de Terre. Géographie séismologique. Avec une préface par M. A. De Lapparent, Membre de l' Institut. 89 cartes et figures et 3 cartes hors texte. Gr. 8⁰ V u. 464 S. Paris, Armand Collin. 1905.

Ausgehend von der Tatsache, daß die seismischen Erscheinungen in engem Zusammenhange mit der geologischen Gestaltung des Erschütterungherdes stehen, hat der Verfasser eine statistische Mappierung der Erdbeben unternommen. Die Resultate, die aus dieser Arbeit hervorgingen, sind etwa die folgenden: Seismische und vulkanische Phänomene sind im allgemeinen voneinander unabhängig, die ersteren stehen im engsten Zusammenhange mit Faltungen der Erdrinde, woraus andrerseits eine Bestätigung der Brancoschen Theorie folgt, daß die Vulkane von präexistierenden Spalten unabhängig sind. Von größerer Bedeutung erscheint jedoch das Resultat, daß die Erdrinde in zwei engen Zonen gleichmäßig erschüttert wird. Diese beiden Zonen sind größte

Kreise und folgen dem allgemeinen Relief der Erdoberfläche. Der eine dieser Kreise zieht sich längs der Alpen, des Kaukasus und des Himalaya hin, der andere zirkumpazifische Kreis geht längs der Anden durch das japanisch-malayische Gebiet. Die Pole der beiden Kreise liegen bei $45^0 45'$ nördl. Br., $150^0 30'$ westl. Gr. und $35^0 40'$ nördl. Br. und $23^0 10'$ östl. Gr. Die beiden Kreise repräsentieren aber die Geosynklinalen der Sekundärzeit, diese sind also mit wenigen zweifelhaften Ausnahmen die seismischen Regionen der Erdoberfläche. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt der Verfasser eine seismische Geographie der einzelnen Erdgebiete, die die obigen Resultate erweist. Die Darstellung wird durch zahlreiche Karten erläutert, in denen die Häufigkeit der Erdbeben veranschaulicht ist. Das Buch wird dem Leser manche Anregung bieten, ist aber auch besonders der Zusammenstellung der seismischen Erscheinungen halber eine wertvolle Arbeit.

E. Przybyllok.

(Eingegangen 13. September 1906.)

J. L. Lagrange, Über die Lösung der unbestimmten Probleme zweiten Grades. (1768.) Aus dem Französischen übersetzt und herausgegeben von E. Netto. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. No. 146.) 8. 131 S. Leipzig, W. Engelmann. 1904. Kart. M. 2,20.

Das vorliegende Heft der Klassiker bringt in deutscher Übersetzung Lagranges grundlegende Abhandlung über die Lösungen der Gleichung $t^2 - Du^2 = 1$ aus den Berichten der Berliner Akademie vom Jahre 1769. Eine Reihe erläuternder Anmerkungen sind vom Herausgeber E. Netto hinzugefügt. G. Herglotz.

(Eingegangen 22. September 1906.)

E. Sommerfeldt, Geometrische Kristallographie. Lex. 8. X. u. 139 S. Mit 31 Tafeln und 69 Textfiguren. Leipzig, W. Engelmann. 1906. M. 7,—.

Den Inhalt des Buches bildet ein kurzer für Mathematiker und Mineralogen bestimmter Umriß der geometrischen Kristallographie unter prinzipiellem Ausschluß aller auf Strukturhypothesen Bezug habender Dinge. In dem ersten Hauptteile werden die 32 kristallographischen Gruppen aufgezählt und sodann in dem zweiten das Zonengesetz in seinem Zusammenhang mit dem räumlichen Punktgitter und dem ebenen Möbiusschen Netz besprochen und daraus die Folgerungen über die kristallographisch möglichen Grenzflächen und Symmetrieachsen gezogen. Hieran schließt sich dann die Herleitung der zur Berechnung der Indices von Flächen und Kanten aus den gemessenen Winkeln dienenden Formeln der analytischen Geometrie. Ob hierbei die durchgängige Umsetzung der Beweise der letzteren (z. B. sogar für die Lösungen linearer Gleichungen) in die Vektorbezeichnung für den Lernenden den Vorteil leichterer Auffassung bietet, wird zu mindestens nach dem persönlichen Standpunkte des Lesers verschieden beurteilt werden. Der mathematische Leser wird natürlich wünschen, bei der Untersuchung geometrischer Dinge auch die zur Anwendung bereit liegenden Begriffe und Anschauungsweisen der Geometrie verwandt zu sehen, deren Benutzung in der Tat hier manches Einzelne kürzer und einfacher, das Ganze homogener und durchsichtiger gestaltet hätte. Jedenfalls aber wäre an den Hauptpunkten eine breitere, den Zweck der folgenden Betrachtungen auseinanderlegende Darstellung zu wünschen. Gleichwohl wird durch das Interesse, welches der behandelte Stoff bietet, das Buch für jeden eine anregende Lektüre bilden. G. Herglotz.

(Eingegangen am 22. September 1906.)

Sitzungsberichte der Berliner mathematischen Gesellschaft. Herausgegeben vom Vorstande. 3. Jahrgang. Beilage z. Archiv der Math. u. Physik (3) VII. VIII. 85. S. Leipzig, B. G. Teubner. 1904. M. 2,80. 4. Jahrgang. 1905. 80 S. geh. M. 2,80.

Die beiden Jahrgänge enthalten in der Berliner mathematischen Gesellschaft gehaltene Vorträge der Herren Cranz, Hessenberg, Kneser, Knoblauch, Schur, Wallenberg u. a. über vorwiegend den Gebieten der Geometrie und Mechanik entnommene Gegenstände.

G. Herglotz.

(Eingegangen 22. September 1906.)

L. Heffter und C. Koehler, Lehrbuch der analytischen Geometrie. Erster Band. Geometrie in den Grundgebilden erster Stufe und in der Ebene. gr. 8. XVI u. 527 S. Mit 136 Figuren im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1905. geb. M. 14,—.

Das wesentliche Moment des vorliegenden einführenden Lehrbuches liegt in seiner Methodik, daß es nämlich als solches das erste ist, welches bei der Darstellung der gewöhnlichen analytischen Geometrie in durchaus konsequenter Weise den von F. Klein in seinem Erlanger Programm entwickelten Gedanken durchführt, beim Aufbau der geometrischen Disziplinen

die ihnen jeweils zugrunde liegende Transformationsgruppe voranzustellen, nach dieser zu ordnen und zu klassifizieren. Demgemäß werden hier die geometrischen Gebilde immer der Reihe nach vom Standpunkte der projektiven (Gruppe der Kollineationen), der affinen (Gruppe der Affinitäten) und der äquiformen (Gruppe der Bewegungen und Ähnlichkeiten) Geometrie aus untersucht und so ihre Eigenschaften durchgehends als projektive Beziehungen zueinander und zur unendlich weiten Geraden und den Kreispunkten entwickelt, welche Systematik den Leser notwendig in hohem Maße befriedigen muß. Dem Charakter einer elementaren Darstellung entsprechend, ist aber hierbei als gemeinsamer Ausgangspunkt, die auf die anschauliche Streckenmessung gegründete Einführung der Koordinaten gewählt. Die behandelten Gegenstände selbst sind die üblichen der elementaren Geometrie: Punkt, Gerade, Punkt- und Strahlreihe, Kegelschnitte, Kegelschnittscharen und Büschel. Besondere Sorgfalt ist auf präzise Ausdrucksweise und genaue Erledigung der verschiedenen Einzelfälle usw. gelegt, so daß sich dieses Lehrbuch durch Systematik und Ausführlichkeit in ganz besonderer Weise zur Einführung in die analytische Geometrie eignet, wenn auch nicht geleugnet werden kann, daß gerade hierdurch sein Umfang für ein solches etwas groß geworden ist. G. Herglotz.

(Eingeganen 22. September 1906.)

Ernst Kempke, Der Portrait- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten. Zweite Auflage. (Encyklopädie der Photographie, Heft 55.) 8. 40 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp. 1906. M. 1,20.

Dem Fachphotographen wie dem ernsteren Amateur erteilt Verfasser wertvolle Fingerzeige für die Stellung, die Gruppenbildung und die Verteilung von Licht und Schatten. Den Physiker vermag dieses Büchlein naturgemäß weniger zu interessieren. Max Iklé.

(Eingegangen 1. Oktober 1906.)

E. Sedlaczek, Die Tonungsverfahren von Entwickelungspapieren. (Encyklopädie der Photographie, Heft 54.) 8. 159 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp. 1906. M. 4,—

In den letzten Jahren sind, sowohl aus den Kreisen der Fachphotographen als auch aus Amateurkreisen, zahlreiche praktische Vorschriften für die Tonung von Entwickelungspapieren veröffentlicht worden. Diese Vorschriften verdanken zum weitaus größeren Teil ihre Entstehung tastenden Versuchen, und nur wenige von ihnen haben sich in der Praxis dauernd bewährt. Dem Verfasser der vorliegenden Schrift gebührt das Verdienst, einmal systematisch wissenschaftliche Experimentaluntersuchungen über die bei der Tonung von Entwicklungspapieren auftretenden chemischen Vorgänge ausgeführt zu haben. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird in dem Werke berichtet. Daran schließen sich dann praktische Vorschriften, welche auf Grund eben dieser gewonnenen Erfahrungen aufgestellt und vom Verfasser auch vielfach praktisch erprobt und für zuverlässig befunden worden sind. Das Büchlein verdient daher auch außerhalb der Fachkreise eine eingehende Beachtung.

Max Iklé.

(Eingegangen 1. Oktober 1906.)

Julius Meyer, Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. 8. VIII + 216 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp. 1906. M. 8,—.

Verfasser bezeichnet sein Werk als einen Versuch, die Thermodynamik und ihre Ergebnisse in möglichst anschaulicher Weise darzustellen. Das Buch ist in erster Linie für Chemiker, Physikochemiker und Elektrotechniker bestimmt, und nach den Erfahrungen des Verfassers ist für diesen Leserkreis die gewählte energetische Darstellung besonders geeignet. Zweifellos bietet ein solcher Versuch, der im vorliegenden Falle wohl als durchaus gelungen bezeichnet werden darf, des Interessanten genug. An einzelnen Stellen hätte meines Erachtens die Darstellung noch etwas schärfer, die Beweisführung noch etwas zwingender sein dürfen, doch sind das nur unwesentliche Bedenken.

Max Iklé.

(Eingegangen 1. Oktober 1906.)

A. Garbasso, Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. 8. VIII u. 256 S. Mit 65 Figuren und einer Tafel im Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1906. M. 7,—, geb. M. 8,—.

Verfasser schreibt im Vorwort. „Vorliegendes Werk ist aus Vorlesungen hervorgegangen, die ich im letzten Wintersemester an der Universität Genua gehalten habe; es ist kein Handbuch und soll auch nicht die Ansprüche eines solchen erheben. — — — Besonders habe ich mich auf physikalisch gut definierte Stellungen beschränken wollen bezw. habe ich alles weggelassen, was nicht als die Beschreibung eines ansführbaren Modells gelten kann. Eine theoretische Darstellung, welche sich um die Eigen-

schaften, oder sogar um die Möglichkeit ihres Modells nicht kümmert, ist ja für uns Physiker keine Theorie, sondern eher ein Unding". Die vorstehend wiedergegebenen Sätze kennzeichnen den Gesichtspunkt, welcher für den Verfasser bei der Behandlung des Gegenstandes leitend gewesen ist. Es werden in diesem Buche eine Reihe möglicher Modelle für die Träger der Spektren behandelt, ohne daß Verfasser zugunsten eines dieser Modelle Partei ergreift. Vielmehr heißt es im Schlußparagraphen: „Fassen wir also alles zusammen, was wir bis jetzt gesehen, so dürfen wir schließen, daß sowohl die elektromagnetische als die elektrostatische Spektraltheorie, und sogar für besondere Fragen das mechanische Modell, gleiche Zulässigkeit besitzen; wohl kann das elektrostatische Bild als ein zweckmäßigeres erscheinen, die elektromagnetische Beschreibung behält aber, aus einem erkenntnistheoretischen Gesichtpunkte, ihre volle Gültigkeit bei und kann für Vorlesungszwecke gute Dienste leisten. Sie besitzt übrigens einen eigenartigen heuristischen Wert und bietet ja, für den Augenblick, die einzige Möglichkeit dar, den elektrischen Schwingungsprozeß künstlich nachzuahmen". — Sicherlich wird das Erscheinen dieses Buches, das mit anderen Vorzügen den einer mustergültigen Darstellungsweise verbindet, überall freudig begrüßt werden.

Max Iklé.

(Eingegangen 1. Oktober 1906.)

D. Mazzotto, Drahtlose Telegraphie und Telephonie. Deutsch bearb. von J. Baumann. (Die Schwachstromtechnik in Einzeldarstellung. Bd. II.) 368 S. mit 235 Abb. München, R. Oldenbourg. 1906. M. 7,50.

Dem vorliegenden Buche in seiner Originalgestalt rühmt sein deutscher Herausgeber und Übersetzer nicht zu Unrecht „Ungezwungene Sicherheit des Vortrags, größte Einfachheit der Darstellung, Übersichtlichkeit und Folgerichtigkeit der Stoffanordnung" nach, Vorzüge, welche die Aufnahme des Werkes in die Sammlung von Einzeldarstellungen durchaus rechtfertigen. An die Vorkenntnisse des Lesers stellt der Autor nur geringe Ansprüche, schwierige mathematische Ableitungen vermeidet er ganz. Er darf daher auf einen großen Leserkreis rechnen und auf Grund der Vorzüge seiner Darstellungsweise überzeugt sein, daß ihm dieser Leserkreis auch bis zum Schlusse treu bleiben und am Schlusse sich in seinen Erwartungen auf Belehrung nicht getäuscht sehen wird. — Das Original behandelt die Entwickelung der drahtlosen Telegraphie und Telephonie bis zum Jahre 1904. Der Herausgeber hat diese Übersicht bis auf das Jahr 1906 ergänzt. — Eine vielleicht etwas reichlich starke Betonung der Verdienste Marconis dürfte der italienischen Nationalität des Autors zugute zu halten sein. Der Herausgeber hat durch eine ausführliche Behandlung des Systems Telefunken ein Gegengewicht hierfür geschaffen. — Die Übersetzung verdient — von einigen wohl bei der Korrektur des Druckes übersehenen Flüchtigkeitsfehlern abgesehen — das größte Lob. Allerdings hätten wenigstens die Namen richtiggestellt werden sollen (z. B. S. 280, Z. 5 v. u. „V. Reich" statt „M. Reich"). — Die Bemerkung des Autors auf S 303 „Vielleicht kannte Hertz den Gebrauch eines Morsetasters nicht" ist doch wohl kaum ernst zu nehmen! — Durch etwas größeren Druck und etwas größeres Format mancher Figuren würde das hübsche Buch noch erheblich gewonnen haben.

Max Iklé.

(Eingegangen 1. Oktober 1906.)

Berichtigung.

In meinem Aufsatz: „Untersuchungen über ein neues Element mit den radioaktiven Eigenschaften des Thors", diese Zeitschrift **7**, 620 u. f., 1906, ist auf Seite 629, 2. Spalte, 31. Zeile v. o. statt „zu der Lösung wurde eine entsprechende Menge Baryumhydrat in schwefelsaurer Lösung zugesetzt", zu lesen: „zu der Lösung wurde zuerst Baryumhydrat zugesetzt und darauf eine entsprechende Menge von Schwefelsäure."

G. A. Blanc.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Leipzig Dr. Herbert Freundlich für physikalische und anorganische Chemie.

Berufen: An die Böhmische Technische Hochschule Brünn der o. Professor der Mathematik an der Universität Freiburg i/Schw. Dr. Mathias Lerch.

Dem Assistenten am Physikalischen Institut der Universität Marburg Dr. Albert Wigand wurde von der Batavischen Akademie der Wissenschaften in Rotterdam die goldene Medaille für die Arbeit „Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente" verliehen.

In den Ruhestand trat der Professor der Chemie an der böhmischen Technischen Hochschule in Prag Karl Preis.

Gestorben: Der frühere o. Professor für Chemie an der Universität Königsberg Dr. Wilhelm Lossen im Alter von 68 Jahren.

Gesuche.

Assistentenstelle.

Gesucht zum 1. April 1907 ein

promovierter Physiker

als zweiter Assistent am

Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.